

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-359925

(P2004-359925A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		F I	テーマコード (参考)
C O 8 G	65/48	C O 8 G 65/48	4 F O 7 1
C O 8 J	5/22	C O 8 J 5/22 1 O 1	4 J O O 5
H O 1 M	8/02	C O 8 J 5/22 C E Z	5 H O 2 6
H O 1 M	8/10	H O 1 M 8/02 P	
// C O 8 L	71:00	H O 1 M 8/10	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2003-207951 (P2003-207951)	(71) 出願人	000005887
(22) 出願日	平成15年8月19日 (2003.8.19)		三井化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-102682 (P2003-102682)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(32) 優先日	平成15年4月7日 (2003.4.7)	(72) 発明者	石川 淳一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	尾身 毅彦
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	藤山 聡子
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	鳥井田 昌弘
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性ブロック共重合体およびプロトン伝導膜

(57) 【要約】

【課題】耐水性、低吸水性、低メタノール透過性と高プロトン伝導性を有する燃料電池用のプロトン伝導性ブロック共重合体及びプロトン伝導膜を提供する。

【解決手段】プロトン伝導性ブロック共重合体は、下記式(1)のブロックと下記一般式(2)のブロックを有する。

[X<sup>1</sup>~X<sup>5</sup>の少なくとも1つがプロトン酸基で他はHまたはプロトン酸基、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>は直接結合、-CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -SO<sub>2</sub>-又は-CO-, g, h, i, j, k, lは0又は1、芳香環の水素原子は、水素原子または、-C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (mは1~10の整数), -Cl, -F, -CF<sub>3</sub>又は-CNである。]

【選択図】 なし

(2)

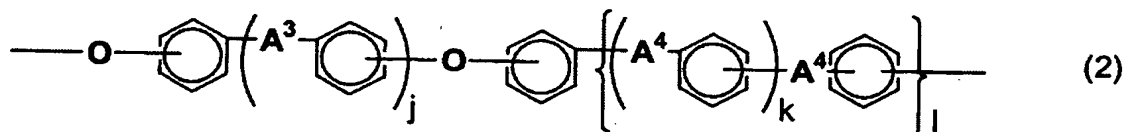
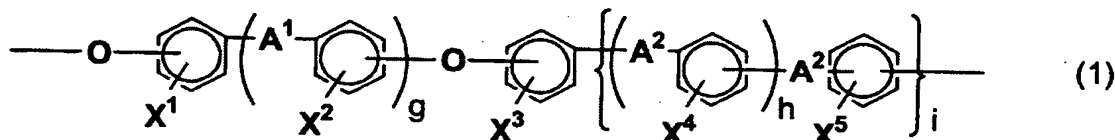
【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックと、下記一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるブロックを

有することを特徴とするプロトン伝導性ブロック共重合体。

【化1】



〔式(1)および(2)中、X<sup>1</sup>~X<sup>5</sup>の少なくとも1つがプロトン酸基であり、他はそれぞれ独立してHまたはプロトン酸基であり、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>はそれぞれ独立して直接結合、-CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -SO<sub>2</sub>-または-CO-であり、g, h, i, j, k, lはそれぞれ独立して0または1を示し、芳香環の水素原子は、水素原子、または-C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (mは1~10の整数)、-Cl, -F, -CF<sub>3</sub>または-CNである。〕

【請求項2】

一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するブロックを有し、かつ、還元粘度(濃度0.5g/dl、35℃で測定)が0.05~1.2dl/gの範囲であるオリゴマーにより得られることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

【請求項3】

一般式(1)が、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>の少なくとも1つが-CO-であり、かつ芳香環の水素原子の少なくとも1つが-C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (mは1~10の整数)である請求項1または2に記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

【請求項4】

一般式(1)が、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>はプロトン酸基、X<sup>3</sup>~X<sup>5</sup>はH、A<sup>1</sup>は-SO<sub>2</sub>-または-CO-、A<sup>2</sup>は直接結合、-CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -SO<sub>2</sub>-または-CO-であり、gは1、h及びiはそれぞれ独立して0または1である請求項1又は2に記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

【請求項5】

一般式(1)が、A<sup>1</sup>が-CO-であり、A<sup>1</sup>に直接結合しない芳香環の水素原子の少なくとも1つが-C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (mは1~10の整数)であることを特徴とする請求項4に記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

【請求項6】

一般式(1)が、A<sup>1</sup>が-CO-であり、A<sup>2</sup>が-CH<sub>2</sub>-であることを特徴とする請求項4に記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

【請求項7】

プロトン伝導性ブロック共重合体のイオン交換基当量が300~2000g/molであり、かつ、吸水率が5~20wt%であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

【請求項8】

プロトン酸基が、-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-SO<sub>3</sub>Y (nは0~10の整数、YはH, NaまたはKである。)であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

(3)

## 【請求項9】

プロトン伝導性ブロック共重合体が、光、熱又は電子線で架橋可能であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

## 【請求項10】

請求項1～9のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体を架橋して得られるプロトン伝導性ブロック共重合体の架橋体。

## 【請求項11】

請求項1～10のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体又はその架橋体からなる直接メタノール型燃料電池用プロトン伝導膜。

## 【請求項12】

請求項1～10のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体を含んでなる燃料電池用プロトン伝導性結着剤。

## 【請求項13】

請求項11記載のプロトン伝導膜又は請求項12記載のプロトン伝導性結着剤を用いてなる直接メタノール型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は水素、アルコールなどを燃料に用いる燃料電池などにおいて用いられるプロトン伝導材料の原料となるプロトン伝導性ブロック共重合体、および、それからなる直接メタノール型燃料電池において用いられるプロトン伝導膜に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

高分子電解質型燃料電池とは電解質としてプロトン伝導性高分子を用いる燃料電池で、水素やメタノールなどの燃料を酸素または空気を用いて電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すものである。高分子電解質型燃料電池には、燃料として、ポンプ、配管などから供給される純水素を用いるタイプのほか、改質器によりガソリンやメタノールから水素を発生させて用いるタイプなどがある。また、燃料としてメタノール水溶液を用いて直接発電を行う直接メタノール型燃料電池(DMFC: Direct Methanol Fuel Cell)も開発されている。このDMFCは、水素を発生させるための改質器が不要なためシンプルでコンパクトなシステムが構成とすることができ、特に携帯機器用電源として注目されている。

## 【0003】

高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜とこの両側に接触して配置される正極および負極から構成される。燃料の水素あるいはメタノールは負極において電気化学的に酸化されてプロトンと電子を生成する。このプロトンは高分子電解質膜内を、酸素が供給される正極に移動する。一方、負極で生成した電子は電池に接続された負荷を通り、正極に流れ、正極においてプロトンと電子が反応して水を生成する。そのため、電解質膜には高いプロトン伝導性が求められる。

## 【0004】

高いプロトン伝導性を有する高分子電解質膜としては、プロトン酸基含有フッ素系高分子膜が知られている。しかしながら、このプロトン酸基含有フッ素系高分子膜は、非常に高価格である、廃棄時に焼却するとフッ酸ガスが発生する、高温低湿度下ではプロトン伝導性が急激に低下するといった問題を有していた。また、このプロトン酸基含有フッ素系高分子膜はメタノールの透過性が高いため、DMFCの電解質膜として用いた場合、メタノールのクロスオーバーによる電圧低下や発電効率低下がおこるという問題も有していた。

## 【0005】

一方、プロトン酸基含有炭化水素系高分子を用いた非フッ素系高分子電解質膜の開発も進められている。プロトン酸基含有炭化水素系高分子は低価格で製造できるほか、焼却時のハロゲン系ガスの発生もなく、高温低湿度下でのプロトン伝導性の低下も少ないことが

(4)

知られている。ただし、たとえばスルホン化ポリスチレンは、その主鎖構造が有する3級炭素がラジカルの攻撃を受けやすく、電池内で容易に $\alpha$ 位の水素を放出してしまうため、電池特性が経時的に悪化することが知られている。

【0006】

そのため、主鎖に脂肪族鎖を有さない、すなわち芳香族炭化水素系のプロトン酸基含有高分子が数多く開発されてきた（例えば、非特許文献1参照）。なかでも、スルホン化したポリエーテルエーテルケトンからなる膜は、耐熱性と化学的耐久性に優れ、高分子電解質として長時間の使用に耐えうることが報告されている（例えば、非特許文献2参照）。

【0007】

これらプロトン酸基含有芳香族炭化水素高分子膜のプロトン伝導性を高めるためには、プロトン酸基の導入量を増やす、すなわちイオン交換基当量を小さくすることが必要である。しかしながら、プロトン酸基の導入量を増やすと、同時に親水性が増し、吸水率が増加したり水溶性になることが知られている（例えば、特許文献1参照）。燃料電池は、燃料と酸素の反応により水を副生することから、水溶性の樹脂は燃料電池用の高分子電解質膜として用いることはできない。また、水溶性とならなくても、吸水性が高い場合には、膜の膨潤や強度の低下、吸水した水を介してのメタノールの負極から正極への透過などの問題を生じる。

【0008】

そこで、高分子電解質膜に架橋構造を導入することで、耐水性を向上、低吸水性する方法が開発されている。例えば、フリーデルクラフト反応により架橋したポリフェニレンオキサイド膜を、発煙硫酸を用いてスルホン化したプロトン酸基含有架橋樹脂膜が報告されている（例えば、特許文献2参照）。また、芳香環とクロロアルキル基のフリーデルクラフト反応を用いたプロトン酸基含有架橋樹脂膜（例えば、特許文献3参照）や、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの膜中のスルホン酸同士を脱硫酸縮合させ、スルホネート結合を形成させたプロトン酸基含有架橋樹脂膜（例えば、特許文献4参照）が報告されている。

また、クロロスルホン化ポリジフェニルメタンからなる膜のクロロスルホン酸の一部を熱分解して、スルホネート結合による架橋結合を生成したのち、残りのクロロスルホン酸を加水分解してスルホン酸とする方法（例えば、特許文献5参照）や、クロロスルホン化ポリエーテルエーテルケトンとジアミンを用いたスルホンアミド結合による架橋方法が報告されている（例えば、特許文献6参照）。

【0009】

しかしながら、これらの方法は、製膜時あるいは製膜後に架橋のための処理が必要である、硫酸、塩酸、塩素などの脱離を伴う架橋機構であるため膜表面と膜内部あるいは膜の裏面で架橋密度が異なる、厚膜化が困難である、膜にポイドができる、脱離した酸性ガスにより製造装置が腐食するなどの問題を有していた。

【0010】

一方、化学的な架橋反応を伴わない方法として、水溶性、吸水性を有するスルホン化樹脂と、水溶性、吸水性を有さない塩基性ポリマーとを混合し、塩形成させることにより耐水性を向上、低吸水性する方法が示されている（例えば、特許文献7参照）。しかしながら、塩形成は平衡反応であり、例えば、発電時に膜中を移動するプロトン酸により解離と再結合を繰り返すことから、スルホン化樹脂が徐々に溶出するといった問題を有していた。

【0011】

また、プロトン伝導性高分子を多孔質膜の空孔に充填することで、吸湿による物理的な膨張を押さえ込み吸水性を低下させる方法が開示されている（例えば、特許文献8参照）。しかしながら、これらの方法はプロトン伝導性高分子と多孔質膜との熱膨張率や吸湿膨張率の差から、界面の剥離が生じやすく、界面抵抗によるプロトン伝導性の低下や界面からのメタノールの透過が起こるため、信頼性の高い燃料電池を得難かった。

【0012】

以上のことから、架橋反応や塩形成を必要とすることなく、耐水性、低吸水性、低メタノ

(5)

ール透過性と高プロトン伝導性を長期にわたり両立し得る高分子電解質膜が求められていた。或いは、架橋反応しても、膜にポイドができる等不都合の無い高分子電解質膜が求められていた。

【0013】

【特許文献1】

特開平10-45913号公報

【特許文献2】

特開昭52-91788号公報

【特許文献3】

特開平02-248434号公報

【特許文献4】

特表2000-501223号公報

【特許文献5】

特開昭52-99982号公報

【特許文献6】

国際公開第99/61141号明細書

【特許文献7】

国際公開第00/66254号明細書

【特許文献8】

特開2002-358979号公報

【非特許文献1】

Macromol. Chem. Phys., 199, 1421-1426 (1998)

【非特許文献2】

本間格、第3回セパレーションサイエンス&テクノロジー研究会講座講演要旨集「高分子膜燃料電池の基礎と応用」p. 17 (1999)

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、燃料電池用、特に直接メタノール型燃料電池用のプロトン伝導性共重合体及びそれを用いた耐水性、低吸水性、低メタノール透過性と高プロトン伝導性を長期にわたり両立する高分子電解質膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

すなわち本発明は、特定の繰り返し構造単位からなるブロック構造を有するプロトン酸基含有芳香族ポリエーテルブロック共重合体又はその架橋体、更にはそれらからなる高分子電解質膜及びプロトン伝導性結着剤に関する。

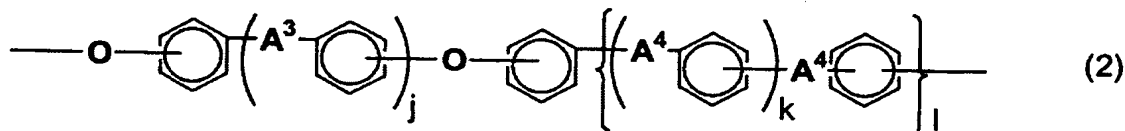
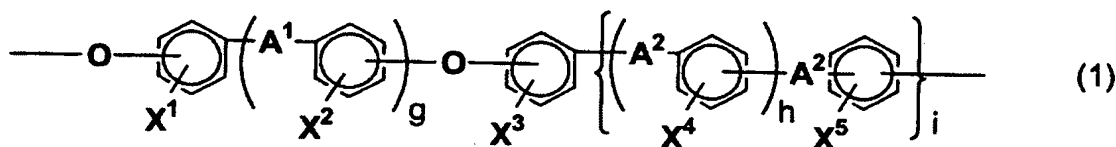
【発明の実施の形態】

【0016】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、下記一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックと、下記一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるブロックを有することを特徴とするプロトン伝導性ブロック共重合体である。

【化2】

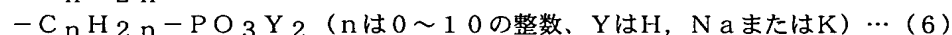
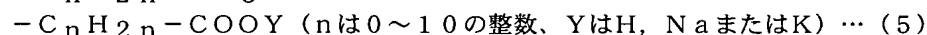
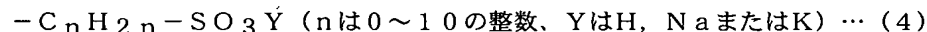
(6)



〔式(1)および(2)中、X<sup>1</sup>~X<sup>5</sup>の少なくとも1つがプロトン酸基であり、他はそれぞれ独立してHまたはプロトン酸基であり、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>はそれぞれ独立して直接結合、-CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -SO<sub>2</sub>-または-CO-であり、g, h, i, j, k, lはそれぞれ独立して0または1を示し、芳香環の水素原子は、水素原子、または-C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (mは1~10の整数)、-Cl, -F, -CF<sub>3</sub>または-CNである。〕

【0017】

ここで、本発明におけるプロトン酸基とは、具体的には、下記式(4)~(6)で示されるスルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基などが挙げられる。中でも下記式(4)で示されるスルホン酸基が好ましく、下記式(4)においてn=0、Y=Hで示されるスルホン酸基が特に好ましい。



【0018】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するプロトン伝導を担うブロックと、一般式(2)で表される繰り返し構造単位からなる耐水性に優れ且つ吸水膨張の小さいブロックとからなる。本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、それぞれのブロックが適度にミクロ相分離すると考えられ、その相間が同一分子で結合されているので、プロトン伝導を担うブロックによる水へ溶解あるいは吸水膨張が、耐水性に優れ且つ吸水膨張の小さいブロックにより抑制されると考えられる。その結果、プロトン伝導性ブロック共重合体はプロトン酸基の含有量が高く、高プロトン伝導性を有しながら、耐水性及び低吸水性に優れ、水とともに伝搬するメタノールの透過量も低く抑えることができると推定される。また、相間が同一分子で結合されていることによるため、温度や湿度の変化による膨張収縮の差が抑制され、膜に成形した場合にクラックの発生が抑えられる。

【0019】

なお、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するプロトン伝導性ブロックと一般式(2)で表される繰り返し構造単位からなる耐水性に優れ吸水膨張の小さいブロックとの混合物は、2つのブロックの極性が極端に異なるためミクロ相分離構造を形成しがたく、相間が分子鎖で結合されていないためプロトン伝導性ブロックの水への溶解性や吸水膨張を抑制できず、膜に成形した場合に温度や湿度の変化による2つの相の膨張収縮度合の差により相界面にクラックが入る等の問題があり好ましくない。

【0020】

また、一般式(1)および(2)で表わされる繰り返し構造単位を有するランダム共重合体は、上記2つの構造単位がミクロ相分離せず単一相となると考えられるので、プロトン伝導を担う一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位の割合が多くなると水への溶解性や吸水膨張が助長され、高プロトン伝導性と、耐水性及び低吸水性とを両立できない。

【0021】

本発明に係るプロトン伝導性ブロック共重合体のイオン交換基当量は300~2000g

(7)

／molであることが好ましく、500～1000g／molであることが特に好ましい。

## 【0022】

ここで、イオン交換基当量とは、プロトン酸基1モル当たりの樹脂重量で定義され、樹脂単位重量当たりのプロトン酸基のモル数の逆数を意味する。すなわち、一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックの割合は、イオン交換基当量が小さいほど高く、イオン交換基当量が大きいほど低いことを示す。イオン交換基当量が小さすぎる場合には、一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるブロックの割合が少なすぎるため、該プロトン伝導性ブロック共重合体の耐水性、低吸水性が不十分となるおそれがある。イオン交換基当量が大きすぎる場合には、一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックの割合が少なすぎるため、十分なプロトン伝導性を得ることができないおそれがある。

## 【0023】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の吸水率は5～20wt％であることが好ましい。ここで、吸水率は、乾燥したプロトン伝導性ブロック共重合体の、23℃24時間純水浸漬前後の重量増加率から求めることができる。本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、同等のイオン交換基当量を有するランダム共重合体に比べ吸水膨張が小さく、吸水率が低い点で優れる。

## 【0024】

本発明の一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックは、還元粘度(濃度0.5g／dl、35℃で測定)が好ましくは0.05～1.2dl／g、より好ましくは0.1～0.9dl／g、さらに好ましくは0.1～0.6dl／gであるオリゴマーにより得られることが好ましい。該オリゴマーの分子量が小さすぎる(還元粘度が小さすぎる)場合には、得られるプロトン伝導性ブロック共重合体の2つのブロックがマイクロ相分離しないため好ましくない。一方、該オリゴマーの分子量が大きすぎる(還元粘度が大きすぎる)場合には2つのブロックが微細に相分離しがたく、一部の分子鎖が一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するブロックのみから形成され、それが水に溶出するなどの問題があり好ましくない。

## 【0025】

前記オリゴマーは、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有していれば、他の繰り返し構造単位を有していても良い。この場合、前記オリゴマーを構成する全繰り返し構造単位のうち一般式(1)で表される繰り返し構造単位の占める割合は、100～30モル％であることが好ましく、100～50モル％であることが特に好ましい。

## 【0026】

一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックの割合が少ない場合には、プロトン伝導性が低くなり好ましくない。なお、他の繰り返し構造単位の好ましい例としては、一般式(2)で表される繰り返し構造単位が例示される。一般式(2)で表される繰り返し単位を共重合させて一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するブロックのイオン交換基当量を変えることにより、プロトン伝導性ブロック共重合体のプロトン伝導度、メタノール透過性、耐メタノール性等の特性を制御することができる。

## 【0027】

本発明に係る一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるブロックは、前記式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックの水への溶解や吸水膨張を抑制するため、吸水性が低く且つ加水分解を受けにくい構造単位からなる。ここで、一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるブロックは、一般式(2)で表わされる2種類以上の繰り返し構造単位からなっても良い。該ブロックにエステル結合、カーボネート結合、アミド結合、イミド結合やプロトン酸基を含むと、加水分解や吸水による膨張を受けやすくなり、ブロック共重合体の水への溶解性、吸水性が高くなるため好ましくない。しかしプロトン伝導性ブロック共重合体の製膜等の加工性をより容易にするために、スルホン酸基を有する一般式(1)で表される繰り返し単位をブロックに、全繰り返し構造単

(8)

位に対してプロトン酸基として、例えばスルホン酸基を0.1～20モル%含んでも良い。

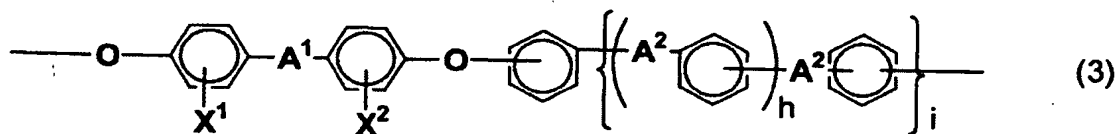
【0028】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、芳香族ポリエーテル構造により構成され、熱水、酸、アルカリ、アルコールなどの加水分解を受けやすい連結基や耐熱性、耐ラジカル性が低い基を有さないため、燃料電池に用いた際に劣化や変性を起こすことがほとんどない。プロトン伝導性ブロック共重合体が、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、イミド結合や、耐熱性が低くラジカル攻撃を受けやすい $\alpha$ 水素を持つアルキレン結合、脂肪族エーテル結合などを有すると、熱水、酸、アルカリ、アルコールなどの加水分解を受けやすい燃料電池内で劣化するため好ましくない。

【0029】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、一般式(1)で表される繰り返し構造単位が下記一般式(3)で表される繰り返し構造単位であることが特に好ましい。該プロトン伝導性ブロック共重合体のプロトン酸基は、電子吸引基である $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ に直接結合した芳香環に結合しており、他の芳香環に結合したプロトン酸基に比べ結合力が強く、分解、解離を受けにくいため特に好ましい。なお、既存の芳香族ポリエーテルを発煙硫酸などでスルホン化した場合には、電子吸引基である $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ が直接結合していない芳香環にスルホン酸基が導入されることが知られている。

【化3】



〔式(3)中、 $X^1$ および $X^2$ はプロトン酸基、 $A^1$ は $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ 、 $A^2$ は直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ であり、 $h$ 、 $i$ それぞれ独立して0または1を示し、芳香環の水素原子は、水素原子または、 $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  ( $m$ は1～10の整数)、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ または $-\text{CN}$ である。〕

【0030】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の分子量に特に制限はないが、還元粘度(濃度0.5g/dl、35℃で測定)にして0.5～2.0dl/gの範囲が好ましく、0.7～1.5dl/gの範囲が特に好ましい。分子量が低すぎるとブロック共重合体の強度が低く、得られる膜が乾燥・吸湿時の収縮・膨張により割れる場合がある。また、分子量が高すぎるとブロック共重合体の溶剤への溶解が不十分となり、製膜等に支障を生じる場合がある。

【0031】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の製造方法に特に制限はないが、例えば、以下の公知の方法で合成することができる。

(A) プロトン酸基を有するモノマーと、プロトン酸基を有しないモノマーまたは有するモノマーとを縮重合して、一般式(1)で表される繰り返し構造単位からなるブロックを有するオリゴマーとする。そのオリゴマーと、一般式(2)で表される構造単位からなるブロックを有するモノマーまたはそのオリゴマーとを縮重合させてプロトン伝導性ブロック共重合体を得る方法。

(B) プロトン酸を有しないモノマーを縮重合して、一般式(2)で表される繰り返し構造単位を有するブロックからなるオリゴマーとする。そのオリゴマーと、一般式(1)で表される構造単位を有するブロックを有するモノマーまたはそのオリゴマーとを縮重合させてプロトン伝導性ブロック共重合体を得る方法。

(C) プロトン酸基を有しないモノマーを縮重合して前駆体オリゴマーとし、次にスルホン化等の方法で前駆体オリゴマーにプロトン酸基を導入して、一般式(1)で表される繰



(9)

り返し構造単位を有するブロックからなるオリゴマーとする。そのオリゴマーと、プロトン酸基を有しないモノマーまたはそのオリゴマーとを縮重合させてプロトン伝導性ブロック共重合体を得る方法。

(D) プロトン酸基が導入され易い構造単位からなるブロックと、プロトン酸基が導入され難い一般式(2)で表される繰り返し構造単位からなるブロックとを有する前駆体ブロック共重合体を合成する。この前駆体ブロック共重合体中の、プロトン酸基が導入され易い構造単位からなるブロックにのみスルホン化等の方法でプロトン酸基を導入して一般式(1)で表される繰り返し構造単位からなるブロックとし、プロトン伝導性ブロック共重合体を得る方法。

## 【0032】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の製造方法は、上記(A)の方法がプロトン伝導性ブロック共重合体のイオン交換基当量の制御が容易であるので好ましい。特にプロトン酸基を有するモノマーを重縮合して一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するオリゴマーとし、このオリゴマーと、プロトン酸基を有しないモノマーまたはオリゴマーとを反応させる方法がプロトン酸基を有するブロックの制御が容易であることより好ましい。

## 【0033】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の製造方法は、具体的には、プロトン酸基を有する芳香族ジハライド化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物を、または、芳香族ジハライド化合物とプロトン酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物を、あるいは、プロトン酸基を有する芳香族ジハライド化合物とプロトン酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物を重縮合し、一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するプロトン酸基含有オリゴマーを合成する。得られたオリゴマーは、好ましくは35℃における還元粘度が0.05~1.2dl/gであり、オリゴマーの分子量は反応時間、反応温度、芳香族ジハライド化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の仕込み比等の一般的な方法により制御することができる。

## 【0034】

前記オリゴマーに、芳香族ジハライド化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物を添加して重縮合して一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位ブロックを形成させてブロック共重合体とするか、或いは、別途、芳香族ジハライド化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物を重縮合して得られた一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるオリゴマーを添加して重縮合することによりブロック共重合体を得る。

## 【0035】

ここで、本発明に係るプロトン伝導性ブロック共重合体の製造において用いるモノマー類の代表的な具体例を以下に例示する。

芳香族ジハライド化合物としては、例えば、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、1,4-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼン、2,6-ジクロロベンゾニトリル、4,4'-ジフルオロビフェニル、3,3'-ジブromo-4,4'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジフルオロジフェニルメタン、4,4'-ジクロロジフェニルメタン、4,4'-ジフルオロジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-フルオロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-クロロフェニル)プロパン、 $\alpha$ , $\alpha'$ -ビス(4-フルオロフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラメチル-5,5'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、2,5-ジフルオロトルエン、2,5-ジフルオロエチルベンゼン、2,5-ジ

(10)

フルオロー p-キシレンなどを挙げられ、単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0036】

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジメチルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、3, 3-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2-メチルハイドロキノン、2-エチルハイドロキノン、2-イソプロピルハイドロキノン、2-オクチルハイドロキノン、2, 3-ジメチルハイドロキノン、2, 3-ジエチルハイドロキノン、2, 5-ジメチルハイドロキノン、2, 5-ジエチルハイドロキノン、2, 5-ジイソプロピルハイドロキノン、2, 6-ジメチルハイドロキノン、2, 3, 5-トリメチルハイドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラメチルハイドロキノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼンなどを挙げられ、単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0037】

プロトン酸基を有する芳香族ジハライド化合物としては、前記の芳香族ジハライド化合物のスルホン化物、アルキルスルホン化物のほか、2, 5-ジクロロ安息香酸、2, 5-ジフルオロ安息香酸、5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロ安息香酸)、5, 5'-スルホニルビス(2-フルオロ安息香酸)、2, 5-ジクロロフェニルホスホン酸、5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンホスホン酸)およびそのアルカリ金属塩などを挙げることができる。

プロトン酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物としては、前記の芳香族ジヒドロキシ化合物のスルホン化物、アルキルスルホン化物のほか、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸、5, 5'-メチレンジサリチル酸、5, 5'-チオジサリチル酸、2, 5-ジヒドロキシフェニルホスホン酸などのリン酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびそのアルカリ金属塩などを挙げることができる。

## 【0038】

なお、芳香族ジハライド化合物及び芳香族ジヒドロキシ化合物のスルホン化物、アルキル

(11)

スルホン化物は、前記芳香族ジハライド化合物及び前記芳香族ジヒドロキシ化合物を、発煙硫酸などの公知のスルホン化剤でスルホン化する等の方法 (Macromol. Chem. Phys., 199, 1421 (1998)) により得ることができる。

【0039】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の形態に特に制限はないが、用途に応じて、粉体、溶剤に溶解あるいは分散したワニス、該ワニスを塗布及び乾燥して得られる膜などの形態とすることができる。なお、該プロトン伝導性ブロック共重合体を溶剤に溶解あるいは分散したワニスとする場合には、その溶剤に特に制限はなく、例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、塩化メチル、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類、ジクロロエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどの脂肪酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類のほか、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、炭酸ジメチルなどの非プロトン性極性溶剤類などを単独で、あるいは混合して使用できる。

【0040】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、耐水性、低吸水性、低メタノール透過性と高プロトン伝導性を長期にわたり両立し得るので高分子電解質膜の材料として好適である。これは、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するプロトン伝導を担うブロックと一般式(2)で表される繰り返し構造単位からなる耐水性に優れ吸水膨張の小さいブロックとが適度にミクロ相分離し、その相間が同一分子で結合されているため、プロトン伝導を担うブロックによる水への溶解性や吸水膨張が抑制され、界面の剥離もないと推定されることによる。また、燃料電池の発電と停止に伴う温度や湿度の変化によるプロトン酸基の脱離や膨張収縮によるクラックの発生が抑制される。

【0041】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、プロトン伝導膜とすることができる。本発明のプロトン伝導膜は、本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体からなり、自立膜のみならず、基材、電極膜や他のプロトン伝導膜等に密着した塗膜も含む。本発明のプロトン伝導膜の厚みに特に制限はないが、自立膜である場合には10~200 $\mu$ m、塗膜である場合には1~100 $\mu$ mであることが好ましい。

【0042】

本発明のプロトン伝導膜は、本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体を含んでいればよく、電気導電性を有する導電材、水素の酸化反応、酸素の還元反応を促進する触媒などと複合化されていても良い。

【0043】

導電材としては、電気伝導性物質であればいずれのものでもよく、各種金属や炭素材料などが上げられる。例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭および黒鉛等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して、粉末状あるいはシート状で利用される。

【0044】

触媒としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であれば特に限定されないが、例えば鉛、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ガリウム、バナジウム、タングステン、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、白金、ロジウムまたはそれらの合金が挙げられる。

【0045】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、プロトン伝導性結着剤として用いることができる。本発明のプロトン伝導性結着剤は、本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体を含んでなり、粉体、塗膜として、あるいは、溶剤に溶解または懸濁したワニスとして、結着に供することができる。本発明のプロトン伝導性結着剤は、導電材料や触媒などの電極材料と混合して固めて電極とすることもできるし、電解質膜、電極およびセパレーターのそれぞれの間に挟んでつなぎ合わせるために用いることもできる。

(12)

## 【0046】

本発明のプロトン伝導性結着剤は、本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体に他のイオン伝導性高分子材料を組合わせて用いることもできる。このような他のイオン伝導性高分子材料としては、従来公知のプロトン酸基含有フッ素系高分子、あるいは、従来公知のプロトン酸基含有炭化水素系高分子を用いることができる。

この場合、結着剤中のプロトン伝導性ブロック共重合体の組成比は5wt%以上とすることが好ましく、それにより電極材料や高分子などとの高い接着性を示す。

## 【0047】

さらに、本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、その架橋体であっても良い。また本発明のプロトン伝導膜およびプロトン伝導性結着剤は、前記プロトン伝導性ブロック共重合体を架橋したものからなっても良い。本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するブロックを架橋させることにより、プロトン酸基を含むブロックの吸水による膨張をさらに抑制することができる、膜や結着剤とした場合にも同様の効果が得られる為好ましい。プロトン伝導性ブロック共重合体の架橋方法としては、プロトン酸基であるスルホン酸同士の脱硫縮合、芳香環とクロロアルキル基のフリーデルクラフト反応、クロロスルホン酸同士をスルホンアミド基を介して結合する架橋などが知られているが、架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基またはメチレン基である架橋は、以下の優位点を有するため好ましい。

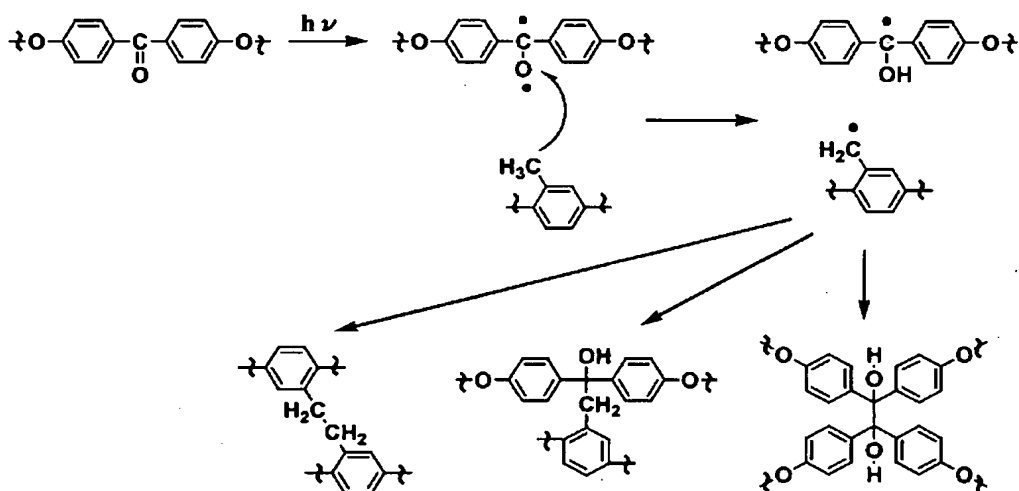
1. 架橋反応に伴う副生成物(脱離成分)がない。
2. プロトンブロック共重合体を構成する繰り返し単位1単位中にプロトン酸基、カルボニル基、アルキル基またはメチレン基をそれぞれ同時に1以上含有することができ、著しく高い架橋密度を得ることができる。
3. プロトン酸基が架橋反応に寄与しないため、架橋前後でのイオン交換基当量の変化がない。
4. 架橋基の導入および架橋反応操作が容易である。

## 【0048】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体がカルボニル基と芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基またはメチレン基からなる架橋基を有する架橋性のプロトン伝導性ブロック共重合体である場合は光、電子線、熱により架橋させることができる。カルボニル基と芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基またはメチレン基の架橋機構について説明する。プロトン伝導性ブロック共重合体中のカルボニル基、および、プロトン伝導性ブロック共重合体中の芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基またはメチレン基は次のような形で架橋反応に関与していると推定される。下記反応式はアルキル基がメチル基の場合について示す。

## 【化4】

(13)



【0049】

上記反応式に示すように、紫外線照射、電子線照射や加熱処理などによるエネルギー供給により、ベンゾフェノン上にラジカルが発生し、これがメチル基から水素を引き抜く。引き続き、ベンジルラジカルの二量化、ベンジルラジカルとアルコール性炭素ラジカルカップリング反応、アルコール性炭素ラジカル二量化のような反応が起こることで、プロトン伝導性ブロック共重合体同士の架橋が起こると推定される。本発明にかかる架橋は、得られたプロトン伝導性ブロック共重合体をそのまま架橋しても良いが、プロトン伝導膜またはプロトン伝導性結着剤の形状に加工したものを架橋しても良い。

【0050】

本発明にかかる架橋のうち、光による架橋を行う場合には、用いる光源としては、特に限定されないが、通常、紫外線、可視の範囲の光を照射できるものを用いる。具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが挙げられる。また、照射線量は光の波長、照射されるプロトン伝導性ブロック共重合体の構造、プロトン伝導性ブロック共重合体の含有量、架橋温度、プロトン伝導膜の膜厚などにより異なるが、通常、 $500 \sim 100000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは  $1000 \sim 30000 \text{ mJ/cm}^2$  である。本発明にかかる架橋はプロトン伝導膜を製膜したり、プロトン伝導性結着剤により電極材料、高分子膜又はセパレータを接合する際に同時に光照射を行うことで架橋させることもできる。

【0051】

本発明にかかる架橋のうち、熱による架橋を行う場合には、その熱供給方法は特に限定されないが、通常のオープンなどにより行うことができる。加熱時の温度または時間は、加熱するプロトン伝導性ブロック共重合体の構造およびプロトン伝導膜膜厚により異なるが、通常、 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $150 \sim 250^\circ\text{C}$  で、 $0.1 \sim 180$  分間、好ましくは  $1 \sim 60$  分間である。熱架橋を  $200^\circ\text{C}$  以下で行う場合は公知のラジカル発生剤を添加することができる。例えば公知のラジカル発生剤としてはジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の過氧化物や2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等なジアゾ化合物が挙げられる。

【0052】

本発明にかかる熱による架橋は、プロトン伝導膜を製膜したり、プロトン伝導性結着剤により電極材料、高分子膜又はセパレータを接合する際に同時に、その熱により架橋させることもできる。

【0053】

本発明の燃料電池は、前記プロトン伝導膜またはプロトン伝導性結着剤を用いてなり、好ましくは直接メタノール型燃料電池である。本発明の燃料電池は、膜の溶解、樹脂の溶出やプロトン酸基の脱離、燃料のクロスオーバーによる出力低下が生じにくく、プロトン伝

(14)

導性の低下やメタノール透過量の増加による発電効率の低下がおこりにくい。そのため、高効率で信頼性に優れる。

【0054】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

【0055】

実施例中の各種試験の試験方法は次に示すとおりである。

(i) 還元粘度 ( $\eta_{inh}$ )

プロトン伝導性ブロック共重合体またはそのオリゴマー 0.50 g をジメチルスルホキシド 100 ml に加熱溶解したのち、35℃においてウペローデ粘度計で測定した。

(ii) イオン交換基当量

プロトン伝導性ブロック共重合体またはプロトン伝導膜を密閉できるガラス容器中に精秤し、そこに過剰量の塩化カルシウム水溶液を添加して一晩攪拌した。系内に発生した塩化水素を 0.1 N 水酸化ナトリウム標準水溶液にてフェノールフタレイン指示薬を用いて滴定し、計算した。

(iii) 吸水率

窒素通風下 120℃ 12 時間乾燥したプロトン伝導性ブロック共重合体またはプロトン伝導膜を、23℃純水に 24 時間浸漬し、その重量変化より算出した。(iv) イオン伝導度 (90℃、膜厚方向)

1 M 硫酸で湿潤したサンプルフィルムを、1 cm<sup>2</sup> の空孔を有する 100  $\mu$ m 厚 PET フィルムの片面に白金電極を貼った測定用セル 2 個で挟み、空孔を 1 M 硫酸水で満たした。これを 90℃ の恒温槽内に設置してその抵抗値を測定した。サンプルフィルムを挟まなかった場合の抵抗値との差から、サンプルフィルム単体の抵抗値を求め、イオン伝導度 (90℃、膜厚方向) を算出した。なお、イオン伝導度の計算に必要な膜厚は乾燥状態でマイクロメータを用いて測定した。

(v) メタノール透過性

室温にて蒸留水と、1 mol/L メタノール水溶液を、直径 23 mm  $\phi$  のプロトン伝導膜を介して接し、3 時間までの蒸留水側のメタノール濃度変化をガスクロにて測定した。得られたメタノール濃度増加直線の傾きより、膜厚 50  $\mu$ m でのメタノール透過性を計算した。

(vi) 光架橋

メタルハライドランプを用いて片面 7000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線照射をプロトン伝導性ブロック共重合体からなる膜 (フィルム) の両面に行い、光架橋させた。

【0056】

(実施例 1)

窒素導入管、温度計、トルエンで満たした分液器を備えた冷却器、及び攪拌装置を備えたフラスコに、3, 3'-カルボニルビス (6-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム) (以下 DSDFBP と略す) 42.23 g (0.10 mol)、ビス (3-メチルー 4-ヒドロキシフェニル) メタン 25.63 g (0.10 mol) および無水炭酸カリウム 16.59 g (0.12 mol) を精秤した。これにジメチルスルホキシド 255.5 g およびトルエン 31.9 g を加え、窒素ガスを通じ攪拌しながら、141℃まで 2 時間かけて昇温した後、8 時間反応を行った。反応はトルエン還留下に行い、留出する水は分液器により分液回収した。冷却後、反応物の一部をサンプリングし、ジメチルスルホキシド (以下 DMSO と略す) で希釈、その上澄みをメタノールに排出してオリゴマーを析出させ、アセトンで洗浄したのち、窒素通風下 150℃ 4 時間乾燥してオリゴマーを得た。得られたオリゴマーの還元粘度は 0.13 dl/g (DMSO)、ガラス転移温度は 250℃ 以上 (250℃までの測定で未検出) であった。

【0057】

前記反応物に、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン (以下 DFBP と略す) 21.82

(15)

g (0.10mol)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン25.63g (0.10mol)、無水炭酸カリウム16.59g (0.12mol)、ジメチルアセトアミド173.8gおよびトルエン15.8gを添加し、窒素ガスを通じ攪拌しながら、157℃まで2時間かけて昇温した後、8時間反応を行った。

【0058】

得られた粘稠な反応物をジメチルアセトアミド600gで希釈した後、セライト濾過により副生する塩を除去した。このポリマー溶液を、メタノール10Lに排出し、析出したポリマーを濾集、アセトンで洗浄した後、150℃4時間乾燥してプロトン酸基(スルホン酸ナトリウム基)を有するブロック共重合体99.5g(収率93%)を得た。得られたブロック共重合体の還元粘度は1.21dl/g(ジメチルアセトアミド)、ガラス転移温度は220℃であった。

【0059】

得られたブロック共重合体4gをDMSO-ジメチルアセトアミド(1/1, wt/wt)混合液36gに加熱溶解し、ポリマー濃度10%の若干濁ったワニスを得た。得られたワニスを、スパーサーを有するブレードを用いてガラス基板上にキャストし、窒素通風下室温から200℃まで2時間かけて昇温乾燥し、厚さ50μmの若干濁ったフィルムを得た。得られたフィルムを2N硫酸水溶液および純水に1日づつ浸漬してスルホン酸ナトリウム基のプロトン交換を行い、フリーのスルホン酸基を有するフィルムを得た。このフィルムのイオン交換基当量は510g/mol、吸水率は12%、イオン伝導度は0.14S/cm、メタノール透過性は0.4μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0060】

(実施例2)

トルエン31.9gの代わりにトルエン30.0gを用いた他は実施例1と同様にして還元粘度は0.35dl/g(DMSO)、ガラス転移温度250℃以上(250℃までの測定で未検出)のオリゴマーを得た。なお、オリゴマー化時の反応温度は152℃であった。

【0061】

トルエン15.8gの代わりにトルエン17.7gを用いた他は、実施例1と同様にして反応物にモノマー類を添加、8時間の反応を行い、還元粘度1.06dl/g(ジメチルアセトアミドで測定)、ガラス転移温度223℃のブロック共重合体97.2g(収率91%)を得た。

【0062】

得られたブロック共重合体を用い、実施例1と同様にしてフリーのスルホン酸基を有する濁ったフィルムを得た。得られたフィルムのイオン交換基当量は520g/mol、吸水率は18%、イオン伝導度は0.16S/cm、メタノール透過性は0.9μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0063】

(比較例1)

窒素導入管、温度計、トルエンで満たした分液器を備えた冷却器、及び攪拌装置を備えたフラスコに、DSDFBP 42.23g (0.10mol)およびDFBP 21.82g (0.10mol)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン51.27g (0.20mol)および無水炭酸カリウム33.17g (0.24mol)を精秤した。これにDMSO 429.3gおよびトルエン47.7gを加え、窒素ガスを通じ攪拌しながら、176℃まで2時間かけて昇温した後、10時間反応を行った。反応はトルエン還流下に行い、留出する水は分液器により分液回収した。

【0064】

得られた粘稠な反応物をDMSO 600gで希釈した後、セライト濾過により副生する塩を除去した。このポリマー溶液を、メタノール10Lに排出し、析出したポリマーを濾集、アセトンで洗浄した後、150℃4時間乾燥してプロトン酸基(スルホン酸ナトリウム基)を有するランダム共重合体112.1g(収率88%)を得た。得られたランダム共

(16)

重合体の還元粘度は0.91dl/g (DMSO)、ガラス転移温度は250℃以上(250℃までの測定で未検出)であった。

【0065】

得られたランダム共重合体を用い、実施例1と同様にしてフリーのスルホン酸基を有する均質で透明なフィルムを得た。このフィルムのイオン交換基当量は510g/mol、吸水率は54%、イオン伝導度は0.24S/cm、メタノール透過性は5.0μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0066】

(比較例2)

DSDFBP42.23g(0.10mol)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン25.63g(0.10mol)、無水炭酸カリウム16.59g(0.12mol)、DMSO255.4gおよびトルエン28.4gを用いた他は比較例1と同様にして、プロトン酸基(スルホン酸ナトリウム基)を有するホモポリマー57.0g(収率89%)を得た。得られたプロトン酸基(スルホン酸ナトリウム基)を有するホモポリマーの還元粘度は0.83dl/g (DMSO)、ガラス転移温度は250℃以上(250℃までの測定で未検出)であった。

【0067】

別にDFBP21.82g(0.10mol)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン25.63g(0.10mol)、無水炭酸カリウム16.59g(0.12mol)、DMSO86.9g、ジメチルアセトアミド86.9gおよびトルエン19.3gを用いた他は比較例1と同様にして、ポリアリールエーテルケトンホモポリマー40.7g(収率94%)を得た。なお、反応時の反応温度は155℃であった。得られたポリアリールエーテルケトンホモポリマーの還元粘度は0.65dl/g(ジメチルアセトアミド)、ガラス転移温度は217℃であった。

【0068】

上記のプロトン酸基(スルホン酸ナトリウム基)を有するホモポリマー5.7gをDMSO51.3gに加熱溶解し、ポリマー濃度10%の透明なワニスを得た。別に、上記のポリアリールエーテルケトンホモポリマー4.1gをジメチルアセトアミド36.6gに加熱溶解し、ポリマー濃度10%の透明なワニスを得た。これら2種のワニスを混合し、ポリマー濃度10%の濁ったワニスを得た。得られたワニスをスパーサーを有するブレードを用いてガラス基板上にキャストし、窒素通風下室温から200℃まで2時間かけて昇温乾燥し、厚さ45~55μmの凹凸のあるフィルムを得た。

【0069】

得られたフィルムを2N硫酸水溶液および純水に1日づつ浸漬してスルホン酸ナトリウム基のプロトン交換を行い、フリーのスルホン酸基を有するフィルムを得た。このフィルムのイオン交換基当量は540g/mol、吸水率は39%、イオン伝導度は0.20S/cm、メタノール透過性は4.6μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0070】

(実施例3)

3,3'-スルホニルビス(6-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム)49.13g(0.10mol)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル20.48g(0.11mol)、無水炭酸カリウム16.59g(0.12mol)、ジメチルアセトアミド241.8gおよびトルエン26.9gを用いた他は実施例1と同様にして還元粘度は0.17dl/g(ジメチルアセトアミド)、ガラス転移温度は250℃以上(250℃までの測定で未検出)のオリゴマーを得た。なお、オリゴマー化時の反応温度は152℃であった。

【0071】

この反応物に添加するものとして、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン28.72g(0.10mol)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル16.76g(0.09mol)、無水炭酸カリウム16.59g(0.12mol)、ジメチルアセトアミド160.2gおよびトルエン17.8gを用いた他は実施例1と同様に8時間の反応を行い、還元



(17)

粘度1.30dl/g(ジメチルアセトアミド)、ガラス転移温度229℃のブロック共重合体93.3g(収率93%)を得た。なお、反応時の温度は153℃であった。

【0072】

得られたブロック共重合体を用い、実施例1と同様にしてフリーのスルホン酸基を有する濁ったフィルムを得た。得られたフィルムのイオン交換基当量は495g/mol、吸水率は18%、イオン伝導度は0.16S/cm、メタノール透過性は1.1μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0073】

(実施例4)

窒素導入管、温度計、トルエンで満たした分液器を備えた冷却器、及び攪拌装置を備えたフラスコに、DSDFBP 14.78g(0.035mol)、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン(以下TM-BPFと略す)8.97g(0.035mol)および無水炭酸カリウム6.05g(0.044mol)を精秤した。これにジメチルスルホキシド(以下DMSOと略す)90gおよびトルエン38gを加え、窒素ガスを通じ攪拌しながら、135℃まで30分かけて昇温した後、12時間反応を行った。反応はトルエン還留下に行い、留出する水は分液器により分液回収した。冷却後、反応物の一部をサンプリングし、実施例1と同様にしてオリゴマーの還元粘度を測定したところ0.25dl/g(DMSO)であった。

【0074】

前記反応物に、DFBP 14.18g(0.065mol)、TM-BPF 16.66g(0.065mol)、無水炭酸カリウム11.23g(0.081mol)、DMSO 113gおよびトルエン48gを添加し、窒素ガスを通じ攪拌しながら、135℃まで30分時間かけて昇温した後、12時間反応を行い、更にトルエンを留去して160℃で6時間反応を行った。

【0075】

得られた粘稠な反応物をDMSO 72gおよびN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す)100gで希釈した後、セライト濾過により副生塩および未反応炭酸カリウムを除去した。このポリマー溶液を、ロータリーエバポレーターで濃縮後、ホモミキサーを用いてアセトンに排出し、析出したポリマーを濾集、アセトンで洗浄した後、150℃4時間乾燥してプロトン酸基(スルホン酸ナトリウム基)を有するブロック共重合体34.45g(収率68%)を得た。得られたブロック共重合体の還元粘度は1.24dl/g(NMP)、ガラス転移温度は210℃であった。

【0076】

得られたブロック共重合体2.00gをNMP 10.0gに加熱溶解し、ポリマー濃度約17wt%のワニスを得た。得られたワニスを、スパーサーを有するブレードを用いてガラス基板上にキャストし、窒素通風下室温から200℃まで4時間かけて昇温後200℃で4時間保持し、厚さ50μmの若干濁ったフィルムを得た。得られたフィルムを(vi)記載の方法で光架橋した後、実施例1と同様にしてフリーのスルホン酸基を有するフィルムを得た。このフィルムのイオン交換基当量は710g/mol、吸水率は10%、イオン伝導度は0.12S/cm、メタノール透過性は0.3μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0077】

(実施例5)

反応時間を16時間とした他は実施例4と同様にしてDSDFBPとTM-BPFよりオリゴマーを合成した。 $\eta$ は0.58dl/gであった。

【0078】

DFBPの代わりに、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン18.67g(0.065mol)、TM-BPFの代わりに、4,4'-ジヒドロキシビフェニル12.10g(0.065mol)を使用し、他は実施例4と同様にしてブロック共重合体を重合した。収量は42.9g(収率89%)、還元粘度は1.30dl/g(NMP)、ガラス転移

(18)

温度は225℃であった。

【0079】

実施例4と同様にして得られたブロック共重合体2.0gをNMP8.0gとDMSO0.5gの混合溶剤に加熱溶解し、ポリマー濃度19%のワニスを得た。得られたワニスを、スペーサーを有するブレードを用いてガラス基板上にキャストし、窒素通風下室温から200℃まで4時間かけて昇温後200℃で4時間保持し、厚さ50μmの若干濁ったフィルムを得た。得られたフィルムを(vi)記載の方法で光架橋した後、実施例1と同様にしてフリーのスルホン酸基を有するフィルムを得た。このフィルムのイオン交換基当量は680g/mol、吸水率は13wt%、イオン伝導度は0.13S/cm、メタノール透過性は0.6μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0080】

【発明の効果】

本発明により、耐水性、低吸水性、低メタノール透過性と高プロトン伝導性を有するプロトン酸基含有芳香族ポリエーテルブロック共重合体が提供される。該共重合体から得られる高分子電解質膜は、耐水性、低吸水性、低メタノール透過性と高プロトン伝導性を長期にわたり両立し、燃料電池用、特に直接メタノール型燃料電池用の高分子電解質膜として好適である。

(19)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 L 71:00

Y

(72)発明者 竹田 幸司

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 黒木 貴志

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 玉井 正司

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA51 AH15 FA05 FB01 FC01

4J005 AA00 BA00

5H026 AA06 AA08 CX05 CX07 EE18 HH00

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

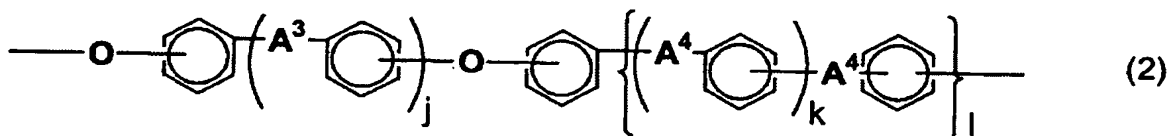
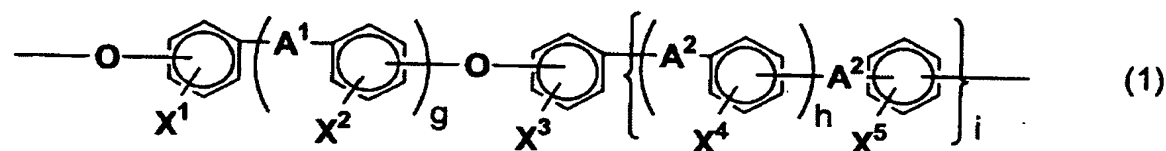
[Claim(s)]

[Claim 1]

The block which has the repeat structural unit expressed with the following general formula (1), and the block which consists of a repeat structural unit expressed with the following general formula (2)

The proton conductivity block copolymer characterized by having.

[Formula 1]



At least one of X<sup>1</sup>—the X<sup>5</sup> is a proton acid radical among [a formula (1) and (2). Others are H or a proton acid radical independently, respectively, and A<sup>1</sup> – A<sup>4</sup> are direct coupling, –CH<sub>2</sub>–, –C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–, –C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–, –O–, –SO<sub>2</sub>–, or –CO– independently, respectively. g, h, i, j, k, and l show 0 or 1 independently, respectively, and the hydrogen atom of a ring is a hydrogen atom or –C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (m is the integer of 1–10), –Cl, –F, –CF<sub>3</sub>, or –CN. ]

[Claim 2]

The proton conductivity block copolymer according to claim 1 characterized by having the block which has the repeat structural unit expressed with a general formula (1), and being obtained by the oligomer whose reduced viscosity (it measures at concentration 0.5 g/dl and 35 degrees C) is the range of 0.05 – 1.2 dl/g.

[Claim 3]

The proton conductivity block copolymer according to claim 1 or 2 whose general formula (1) at least one of A<sup>1</sup> and the A<sup>2</sup> is –CO– and whose at least one of the hydrogen atoms of a ring is –C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (m is the integer of 1–10).

[Claim 4]

A general formula (1) a proton acid radical, and X<sup>3</sup>–X<sup>5</sup> for X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> H, A<sup>1</sup> is –SO<sub>2</sub>– or –CO–, and A<sup>2</sup> are direct coupling, –CH<sub>2</sub>–, –C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–, –C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–, –O–, –SO<sub>2</sub>–, or –CO–. For g, h, and i are a proton conductivity block copolymer according to claim 1 or 2 which is 0 or 1 independently, respectively.

[Claim 5]

The proton conductivity block copolymer according to claim 4 characterized by at least one of the hydrogen atoms of a ring which a general formula (1) is  $-\text{CO}-$  and A1 does not couple directly with A1 being  $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  (m being the integer of 1-10).

[Claim 6]

The proton conductivity block copolymer according to claim 4 characterized by for A1 being [ for a general formula (1) ]  $-\text{CO}-$ , and A2 being  $-\text{CH}_2-$ .

[Claim 7]

The proton conductivity block copolymer according to claim 1 to 6 characterized by for the ion exchange group equivalent of a proton conductivity block copolymer being 300 - 2000 g/mol, and water absorption being 5 - 20wt%.

[Claim 8]

The proton conductivity block copolymer according to claim 1 to 7 with which a proton acid radical is characterized by being  $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{SO}_3\text{Y}$  (n being the integer of 0-10 and Y being H, Na, or K.).

[Claim 9]

The proton conductivity block copolymer according to claim 1 to 8 with which a proton conductivity block copolymer is characterized by the ability to construct a bridge with light, heat, or an electron ray.

[Claim 10]

The bridge formation object of the proton conductivity block copolymer constructed for which a bridge and obtained in a proton conductivity block copolymer according to claim 1 to 9.

[Claim 11]

Proton conduction film for direct methanol mold fuel cells which consists of a proton conductivity block copolymer according to claim 1 to 10 or its bridge formation object.

[Claim 12]

The proton conductivity binder for fuel cells which comes to contain a proton conductivity block copolymer according to claim 1 to 10.

[Claim 13]

The direct methanol mold fuel cell which comes to use the proton conduction film according to claim 11 or a proton conductivity binder according to claim 12.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the proton conductivity block copolymer used as the raw material of the proton conduction ingredient used in the fuel cell which uses hydrogen, alcohol, etc. for a fuel, and the proton conduction film which comes to reach and which is used in a direct methanol mold fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art]

A polyelectrolyte mold fuel cell is a fuel cell which uses a proton conductivity macromolecule as an electrolyte, and by oxidizing fuels, such as hydrogen and a methanol, electrochemically using oxygen or air, the chemical energy of a fuel is transformed into electrical energy, and is taken out. There is a type of polyelectrolyte mold fuel cells which is made to generate hydrogen from a gasoline or a methanol as a fuel with a reforming vessel besides the type using the pure hydrogen supplied from a bomb, piping, etc., and is used. Moreover, the direct methanol mold fuel cell (DMFC:Direct Methanol Fuel Cell) which performs direct conversion, using a methanol water solution as a fuel is also developed. Since the reforming machine for generating hydrogen is unnecessary, a simple and compact system can consider this DMFC as a configuration, and it attracts attention as a power source for pocket devices especially.

[0003]

A polyelectrolyte mold fuel cell consists of the positive electrodes and negative electrodes which contact the polyelectrolyte film and these both sides and are arranged. The hydrogen or the methanol of a fuel oxidizes electrochemically in a negative electrode, and generates a proton and an electron. This proton moves the inside of the polyelectrolyte film to the positive electrode with which oxygen is supplied. On the other hand, it passes along the load connected to the cell, and flows to a positive electrode, a proton and an electron react in a positive electrode, and the electron generated with the negative electrode generates water. Therefore, an electrolyte membrane is asked for high proton conductivity.

[0004]

As polyelectrolyte film which has high proton conductivity, the proton acid radical content fluorine system poly membrane is known. However, when this proton acid radical content fluorine system poly membrane was incinerated at the time of the abandonment which is very an expensive rank, it had the problem which fluoric acid gas generates that proton conductivity fell rapidly under elevated-temperature low humidity. Moreover, since this proton acid radical content fluorine system poly membrane had the high permeability of a methanol, when it used as an electrolyte membrane of DMFC, it also had the problem that the sag and the generating efficiency fall by the crossover of a methanol started.

[0005]

On the other hand, development of the polyelectrolyte film of the non-fluorine system which used the proton acid radical content hydrocarbon system macromolecule is also furthered. A proton acid radical content hydrocarbon system macromolecule can be manufactured by the low

price, and also there is no generating of the halogen system gas at the time of incineration, and it is known that there are also few falls of proton conductivity under elevated-temperature low humidity. In order to correct, for example, for the 3rd class carbon with which the principal chain structure has sulfonated polystyrene to tend to receive the attack of a radical and to emit the hydrogen of an alpha position easily within a cell, it is known that a cell property will get worse with time.

[0006]

Therefore, it did not have an aliphatic series chain in a principal chain, namely, many proton acid radical content macromolecules of an aromatic hydrocarbon system have been developed (for example, nonpatent literature 1 reference). The film which consists of a sulfonated polyether ether ketone especially is excellent in thermal resistance and chemical durability, and it is reported that it can be equal to use of long duration as a polyelectrolyte (for example, nonpatent literature 2 reference).

[0007]

In order to raise the proton conductivity of these proton acid radical content aromatic hydrocarbon poly membrane, it is required to increase the amount of installation of a proton acid radical, namely, to make the ion exchange group equivalent small. However, if the amount of installation of a proton acid radical is increased, the increase of a hydrophilic property and water absorption increase to coincidence, or becoming water solubility is known (for example, patent reference 1 reference). Water-soluble resin cannot be used for a fuel cell as polyelectrolyte film for fuel cells from carrying out the byproduction of the water to a fuel by the reaction of oxygen. Moreover, even if it does not become water solubility, when absorptivity is high, problems, such as membranous swelling, a strong fall, and transparency to a positive electrode from the negative electrode of the methanol through the water which absorbed water, are produced.

[0008]

Then, improvement and the approach of forming into low water absorption are developed in the water resisting property by introducing the structure of cross linkage into the polyelectrolyte film. For example, the proton acid radical content bridge formation resin film which sulfonated the polyphenylene oxide film which constructed the bridge by the Friedel Kraft reaction using the oleum is reported (for example, patent reference 2 reference). Moreover, desulfurization acid condensation of the sulfonic acids in the proton acid radical content bridge formation resin film (for example, patent reference 3 reference) using the Friedel Kraft reaction of a chloro alkyl group and the film of a sulfonation polyether ether ketone is carried out to a ring, and the proton acid radical content bridge formation resin film (for example, patent reference 4 reference) in which sulfonate association was made to form is reported.

Moreover, after pyrolyzing some chlorosulfonic acids of the film which consists of chloro sulfonation poly diphenylmethane and generating the crosslinking bond by sulfonate association, the approach (for example, patent reference 5 reference) of hydrolyzing the remaining chlorosulfonic acid and using as a sulfonic acid and the bridge formation approach by sulfonamide association using a chloro sulfonation polyether ether ketone and diamine are reported (for example, patent reference 6 reference).

[0009]

However, since these approaches were the bridge formation devices accompanied by desorption, such as a sulfuric acid and a hydrochloric acid, and chlorine, they had the problem of a manufacturing installation corroding by the sour gas from which thick-film-ization from which crosslinking density differs was desorbed [ as for which a void is made to the difficult film ] with a film front face, the interior of the film, or the membranous rear face. [ need / after the time of film production, or film production / for bridge formation / to be processed ]

[0010]

On the other hand, as an approach without chemical crosslinking reaction, the sulfonation resin which has water solubility and absorptivity, and the basic polymer which does not have water solubility and absorptivity are mixed, and improvement and the approach of forming into low water absorption are shown by by carrying out salt formation in the water resisting property (for example, patent reference 7 reference). However, since salt formation repeated dissociation and

recombination with the proton acid which is static reaction, for example, moves in the inside of the film at the time of a generation of electrical energy, it had the problem that sulfonation resin was eluted gradually.

[0011]

Moreover, the method of holding down the physical expansion by moisture absorption and reducing absorptivity by filling up the hole of porous membrane with a proton conductivity macromolecule, is indicated (for example, patent reference 8 reference). However, since it was easy to produce exfoliation of an interface and the fall of proton conductivity by interfacial resistance and transparency of the methanol from an interface took place from the difference of the coefficient of thermal expansion of a proton conductivity macromolecule and porous membrane, or the rate of hygroscopic swelling, these approaches were difficult to get in the reliable fuel cell.

[0012]

From the above thing, the polyelectrolyte film which may be compatible over a long period of time in a water resisting property, low absorptivity, low methanol permeability, and high proton conductivity was called for, without needing crosslinking reaction and salt formation. Or even if it carried out crosslinking reaction, the inconvenient polyelectrolyte film which is not -- a void is made to the film -- was called for.

[0013]

[Patent reference 1]

JP,10-45913,A

[Patent reference 2]

JP,52-91788,A

[Patent reference 3]

JP,02-248434,A

[Patent reference 4]

\*\* table No. 501223 [ 2000 to ] official report

[Patent reference 5]

JP,52-99982,A

[Patent reference 6]

International public presentation/[ 99th ] No. 61141 specification

[Patent reference 7]

International public presentation/[ 00th ] No. 66254 specification

[Patent reference 8]

JP,2002-358979,A

[Nonpatent literature 1]

Macromol. Chem. Phys., 199, 1421-1426 (1998)

[Nonpatent literature 2]

the Homma rank and the collection of 3rd separation ZUSAIENSU & technology study group lecture lecture summaries -- "foundation [ of a poly membrane fuel cell ], and application" p.17 (1999)

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

The purpose of this invention is to offer the polyelectrolyte film which is compatible over a long period of time in the water resisting property which used the proton conductivity copolymer for the object for fuel cells, especially direct methanol mold fuel cells, and it, low absorptivity, low methanol permeability, and high proton conductivity.

[Means for Solving the Problem]

[0015]

That is, this invention relates to the proton acid radical content aromatic series polyether block copolymer which has the block structure which consists of a specific repeat structural unit or its bridge formation object, the polyelectrolyte film which consists of them further, and a proton conductivity binder.

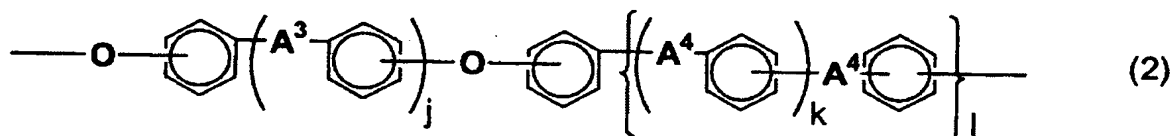
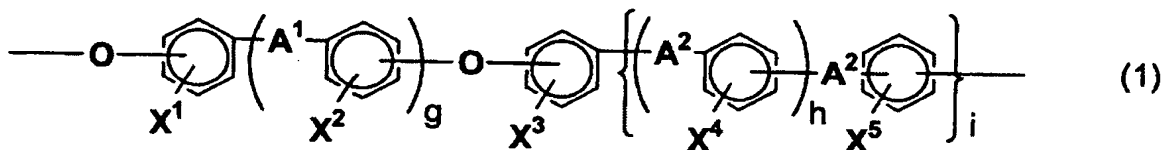
[Embodiment of the Invention]



[0016]

The proton conductivity block copolymer of this invention is a proton conductivity block copolymer characterized by having Brock who has the repeat structural unit expressed with the following general formula (1), and Brock who consists of a repeat structural unit expressed with the following general formula (2).

[Formula 2]



At least one of X<sup>1</sup>–the X<sup>5</sup> is a proton acid radical among [a formula (1) and (2). Others are H or a proton acid radical independently, respectively, and A<sup>1</sup> – A<sup>4</sup> are direct coupling, –CH<sub>2</sub>–, –C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–, –C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–, –O–, –SO<sub>2</sub>–, or –CO– independently, respectively. g, h, i, j, k, and l show 0 or 1 independently, respectively, and the hydrogen atom of a ring is a hydrogen atom or –C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (m is the integer of 1–10), –Cl, –F, –CF<sub>3</sub>, or –CN. ]

[0017]

Here, specifically with the proton acid radical in this invention, the sulfonic group shown by following type (4) – (6), a carboxylic-acid radical, a phosphonic acid radical, etc. are mentioned. The sulfonic group shown by the following formula (4) especially is desirable, and especially the sulfonic group shown by n=0 and Y=H in the following type (4) is desirable.

– C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>–SO<sub>3</sub>Y (n is the integer of 0–10 and Y is H, Na, or K) -- (4)

– C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>–COOY (n is the integer of 0–10 and Y is H, Na, or K) -- (5)

– C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>–PO<sub>3</sub>Y<sub>2</sub> (n is the integer of 0–10 and Y is H, Na, or K) -- (6)

[0018]

The proton conductivity block copolymer of this invention is excellent in Brock who bears the proton conduction which has the repeat structural unit expressed with a general formula (1), and the water resisting property which consists of a repeat structural unit expressed with a general formula (2), and consists of small Brock of swelling. Since it is thought that each Brock does microfacies separation of the proton conductivity block copolymer of this invention moderately and the interphase is combined by the same molecule, it is thought that the dissolution or swelling is excellent in a water resisting property, and is controlled by small Brock of swelling to the water by Brock who bears proton conduction. Consequently, a proton conductivity block copolymer having the high content of a proton acid radical, and having high proton conductivity, it excels in a water resisting property and low absorptivity, and the amount of transparency of the methanol spread with water is also presumed to be able to stop low. Moreover, in order to be because the interphase is combined by the same molecule, the difference of the expansion contraction by change of temperature or humidity is controlled, and generating of a crack is suppressed when it fabricates on the film.

[0019]

It excels in the water resisting property which consists of a repeat structural unit expressed with proton conductivity Brock who has the repeat structural unit expressed with a general formula (1), and a general formula (2). In addition, the mixture with small Brock of swelling Since the two polarities of Brock differ extremely, it is hard to form microfacies isolation construction. It is [ problems, like a crack goes into a phase-boundaries side according to the difference of the expansion contraction degree of two phases by change of temperature or humidity ] and is not

desirable, when neither the solubility to proton conductivity Brock's water nor swelling can be controlled but it fabricates on the film, since the interphase is not combined with a chain.

[0020]

Moreover, since it is thought that the two above-mentioned structural units do not carry out microfacies separation, but serve as a single phase, the solubility to water and swelling are promoted and the random copolymer which has the repeat structural unit expressed with a general formula (1) and (2) is incompatible in high proton conductivity, and a water resisting property and low absorptivity, if the rate of the repeat structural unit expressed with the general formula (1) which bears proton conduction increases.

[0021]

As for the ion exchange group equivalent of the proton conductivity block copolymer concerning this invention, it is desirable that it is 300 – 2000 g/mol, and it is desirable that it is especially 500 – 1000 g/mol.

[0022]

Here, the ion exchange group equivalent is defined by the resin weight per one mol of proton acid radicals, and means the inverse number of the number of mols of the proton acid radical per resin unit weight. That is, it is shown that it is so low that the rate of Brock who has the repeat structural unit expressed with a general formula (1) is so high that the ion exchange group equivalent is small and the ion exchange group equivalent is large. Since there are too few rates of Brock who consists of a repeat structural unit expressed with a general formula (2) when the ion exchange group equivalent is too small, there is a possibility that the water resisting property of this proton conductivity block copolymer and low absorptivity may become inadequate. Since there are too few rates of Brock who has the repeat structural unit expressed with a general formula (1) when the ion exchange group equivalent is too large, there is a possibility that sufficient proton conductivity cannot be acquired.

[0023]

As for the water absorption of the proton conductivity block copolymer of this invention, it is desirable that it is 5 – 20wt%. Here, water absorption can be searched for from the weight rate of increase before and behind 23-degree-C 24-hour pure-water immersion of the dry proton conductivity block copolymer. The proton conductivity block copolymer of this invention has small swelling compared with the random copolymer which has the equivalent ion exchange group equivalent, and is excellent in the point that water absorption is low.

[0024]

As for Brock who has the repeat structural unit expressed with the general formula (1) of this invention, it is desirable that reduced viscosity (it measures at concentration 0.5 g/dl and 35 degrees C) is preferably obtained by the oligomer which is 0.1 – 0.6 dl/g still more preferably 0.1 to 0.9 dl/g more preferably 0.05 to 1.2 dl/g. When the molecular weight of this oligomer is too (reduced viscosity is too small) small, it is not desirable in order that two Brock of the proton conductivity block copolymer obtained may not do microfacies separation. It is [ a problem of being hard to carry out phase separation of two Brock minutely on the other hand, when the molecular weight of this oligomer is too (reduced viscosity is too large) large, and some chains being formed only from Brock who has the repeat structural unit expressed with a general formula (1), and it being eluted in water ] and is not desirable.

[0025]

As long as said oligomer has the repeat structural unit expressed with a general formula (1), it may have other repeat structural units. In this case, as for the rate that the repeat structural unit expressed with a general formula (1) among all the repeat structural units that constitute said oligomer occupies, it is desirable that it is [ 100 – 30 mol ] %, and it is desirable that it is [ 100 – 50 mol ] especially %.

[0026]

Proton conductivity becomes low and is not desirable when there are few rates of Brock who has the repeat structural unit expressed with a general formula (1). In addition, as a desirable example of other repeat structural units, the repeat structural unit expressed with a general formula (2) is illustrated. By changing the ion exchange group equivalent of Brock who has the

repeat structural unit which is made to carry out copolymerization of the repeat unit expressed with a general formula (2), and is expressed with a general formula (1), properties, such as proton conductivity of a proton conductivity block copolymer, methanol permeability, and methanol-proof nature, are controllable.

[0027]

In order that Brock who consists of a repeat structural unit expressed with the general formula (2) concerning this invention may control the dissolution in the water of Brock who has the repeat structural unit expressed with said formula (1), and swelling, absorptivity consists of a structural unit which cannot receive hydrolysis easily low. Here, Brock who consists of a repeat structural unit expressed with a general formula (2) may consist of two or more kinds of repeat structural units expressed with a general formula (2). If an ester bond, carbonate association, amide association, imide association, and a proton acid radical are included in this block, since it becomes easy to receive expansion by hydrolysis or water absorption and the solubility to the water of a block copolymer and absorptivity become high, it is not desirable. however, the repeat unit expressed with the general formula (1) which has a sulfonic group in order to make easier workability, such as film production of a proton conductivity block copolymer, -- Brock -- all repeat structural units -- receiving -- as a proton acid radical -- for example, a sulfonic group -- 0.1 - 20-mol % -- you may contain.

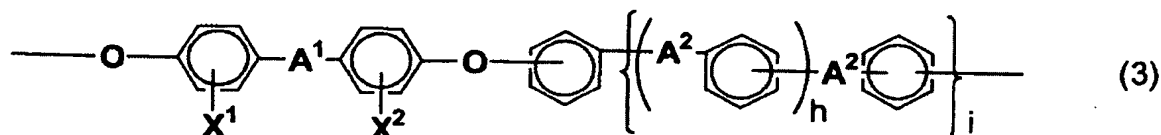
[0028]

The proton conductivity block copolymer of this invention is constituted by aromatic series polyether structure, and since it has neither the connection radical which is easy to receive hydrolysis of hot water, an acid, alkali, alcohol, etc., nor a radical with low thermal resistance and radical character-proof, when it uses for a fuel cell, it does not almost have causing degradation and denaturation. If it has an ester bond, carbonate association, amide association, imide association, alkylene association whose thermal resistance has alpha hydrogen which is easy to receive the attack of a radical low, aliphatic series ether linkage, etc., since a proton conductivity block copolymer deteriorates within the fuel cell which is easy to receive hydrolysis of hot water, an acid, alkali, alcohol, etc., it is not desirable.

[0029]

As for the proton conductivity block copolymer of this invention, it is desirable that it is especially the repeat structural unit as which the repeat structural unit expressed with a general formula (1) is expressed in the following general formula (3). Compared with the proton acid radical which had combined with the ring coupled directly with  $-SO_2-$  or  $-CO-$  which is an electron withdrawing group, and was combined with other rings, its bonding strength is strong, and especially since the proton acid radical of this proton conductivity block copolymer cannot receive decomposition and dissociation easily, it is desirable. In addition, when the existing aromatic series polyether is sulfonated by an oleum etc., it is known that a sulfonic group will be introduced into the ring which  $-SO_2-$  or  $-CO-$  which is an electron withdrawing group does not couple directly.

[Formula 3]



A proton acid radical and A1 X1 and X2 among [type (3)  $-SO_2-$  or  $-CO-$ , A2 is direct coupling,  $-CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-SO_2-$ , or  $-CO-$ . h and i -- 0 or 1 are shown independently, respectively and the hydrogen atom of a ring is a hydrogen atom or  $-C_mH_{2m+1}$  (m is the integer of 1-10),  $-Cl$ ,  $-F$ ,  $-CF_3$ , or  $-CN$ .]

[0030]

Although there is especially no limit in the molecular weight of the proton conductivity block copolymer of this invention, it is made reduced viscosity (it measures at concentration 0.5 g/dl

and 35 degrees C), the range of 0.5 – 2.0 dl/g is desirable, and especially the range of 0.7 – 1.5 dl/g is desirable. If molecular weight is too low, the reinforcement of a block copolymer may be low, and the film obtained may break by the contraction and expansion at the time of desiccation and moisture absorption. Moreover, if molecular weight is too high, dissolving in the solvent of a block copolymer may become inadequate, and trouble may be produced in film production etc.

[0031]

Although there is especially no limit in the manufacture approach of the proton conductivity block copolymer of this invention, it is compoundable by the following well-known approaches, for example.

(A) Carry out condensation polymerization of the monomer which has a proton acid radical, and the monomer which does not have a proton acid radical or the monomer which it has, and consider as the oligomer which has Brock who consists of a repeat structural unit expressed with a general formula (1). How to carry out condensation polymerization of the oligomer, and a having-Brock who consists of structural unit expressed with general formula (2) monomer or its oligomer, and to obtain a proton conductivity block copolymer.

(B) Carry out condensation polymerization of the monomer which does not have proton acid, and consider as the oligomer which consists of Brock who has the repeat structural unit expressed with a general formula (2). How to carry out condensation polymerization of the oligomer, and the monomer which has Brock who has the structural unit expressed with a general formula (1) or its oligomer, and to obtain a proton conductivity block copolymer.

(C) Carry out condensation polymerization of the monomer which does not have a proton acid radical, consider as precursor oligomer, and consider as the oligomer which consists of Brock who has the repeat structural unit which introduces a proton acid radical into precursor oligomer by approaches, such as sulfonation, next, and is expressed with a general formula (1). How to carry out condensation polymerization of the oligomer, and the monomer which does not proton-acid-machine-\*\* or its oligomer, and to obtain a proton conductivity block copolymer.

(D) Compound the precursor block copolymer which has Brock who consists of a structural unit into which a proton acid radical is easy to be introduced, and Brock who consists of a repeat structural unit expressed with the general formula (2) into which a proton acid radical is hard to be introduced. How to consider as Brock who consists of a repeat structural unit which introduces a proton acid radical only into Brock who consists of a structural unit into which the proton acid radical in this precursor block copolymer is easy to be introduced by approaches, such as sulfonation, and is expressed with a general formula (1) to him, and to obtain a proton conductivity block copolymer.

[0032]

Since the approach of the above (A) is easy for control of the ion exchange group equivalent of a proton conductivity block copolymer, the manufacture approach of the proton conductivity block copolymer of this invention is desirable. It is more desirable than control of Brock in whom the approach to which consider as the oligomer which has the repeat structural unit which carries out the polycondensation of the monomer which has especially a proton acid radical, and is expressed with a general formula (1), and this oligomer, and the monomer or oligomer which does not have a proton acid radical is made to react has a proton acid radical is easy.

[0033]

The manufacture approach of the proton conductivity block copolymer of this invention carries out the polycondensation of the aromatic series dihalide compound which has the aromatic series dihalide compound which has a proton acid radical, an aromatic series dihydroxy compound, or an aromatic series dihalide compound, the aromatic series dihydroxy compound which has a proton acid radical or a proton acid radical, and the aromatic series dihydroxy compound which has a proton acid radical, and, specifically, compounds the proton acid radical content oligomer which has the repeat structural unit expressed with a general formula (1). The obtained oligomer is desirable and the molecular weight of oligomer is controllable by the approach with the preparation ratio of reaction time, reaction temperature, an aromatic series dihalide compound, and an aromatic series dihydroxy compound the reduced viscosity in 35 degrees C is 0.05 – 1.2 dl/g, and common [ reduced viscosity ] etc.

[0034]

A block copolymer is obtained by making repeat structural unit Brock to whom the polycondensation of an aromatic series dihalide compound and the aromatic series dihydroxy compound is added and carried out to said oligomer, and it is expressed with a general formula (2) form, and considering as a block copolymer, or adding and carrying out the polycondensation of the oligomer which consists of a repeat structural unit expressed with the general formula (2) obtained by carrying out the polycondensation of an aromatic series dihalide compound and the aromatic series dihydroxy compound separately.

[0035]

Here, the typical example of the monomers used in manufacture of the proton conductivity block copolymer concerning this invention is illustrated below.

As an aromatic series dihalide compound, for example A 4 and 4'-difluoro benzophenone, A - difluoro benzophenone, and 3 and 3' 4, 4'-dichloro benzophenone, - dichloro benzophenone, and 3 and 3' 4, 4'-difluoro diphenylsulfone, 4 and 4'-dichloro diphenylsulfone, 1, 4-difluoro benzene, A 1, 3-difluoro benzene, 2, 6-dichloro benzonitrile, 4, and 4'-difluoro biphenyl, 3 and 3'-dibromo -4, - difluoro biphenyl, and 4' 4, 4'-difluoro diphenylmethane, - dichlorodiphenylmethane, and 4 and 4' 4, 4'-difluoro diphenyl ether, A 2 and 2-bis(4-fluoro phenyl) propane, 2, and 2-bis(4-chlorophenyl) propane, The alpha and alpha'-screw (4-fluoro phenyl) -1, 4-diisopropylbenzene, 3, the 3'-dimethyl -4, a 4'-difluoro benzophenone, 3, the 3'-diethyl -4, a 4'-difluoro benzophenone, 3, 3', 5, 5'-tetramethyl - 4 4'-difluoro benzophenone, 3, the 3'-dimethyl -4, a 4'-dichloro benzophenone, 3, 3', 4, 4'-tetramethyl - 5 5'-dichloro benzophenone, 3, the 3'-dimethyl -4, 4'-difluoro diphenylsulfone, 3, the 3'-dimethyl -4, 4'-dichloro diphenylsulfone, 2, 5-difluoro toluene, 2, 5-difluoro ethylbenzene, 2, and 5-difluoro-para xylene etc. can be mentioned, and independent or two sorts or more can be mixed and used.

[0036]

As an aromatic series dihydroxy compound, for example Hydroquinone, resorcinol, A - dihydroxy biphenyl, and catechol, 4, and 4' 4, 4'-dihydroxydiphenyl sulfide, - dihydroxy diphenylmethane, and 4 and 4' 4, 4'-dihydroxy diphenyl ether, A - dihydroxy diphenylsulfone, and 4 and 4' 4, 4'-dihydroxy benzophenone, A 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, 1, 1, 1, 3 and 3, 3-hexafluoro - 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, The 1, 4-bis(4-hydroxyphenyl) benzene, alpha, and alpha'-screw (4-hydroxyphenyl) -1, 4-dimethylbenzene, The alpha and alpha'-screw (4-hydroxyphenyl) -1, 4-diisopropylbenzene, The alpha and alpha'-screw (4-hydroxyphenyl) -1, 3-diisopropylbenzene, A 4 and 4'-dihydroxy benzophenone, 1, 4-bis(4-hydroxy benzoyl) benzene, 3 and 3-difluoro - 4 and 4'-dihydromillet phenyl, 2-methyl hydroquinone, 2-ethyl hydroquinone, 2-isopropyl hydroquinone, 2-octyl hydroquinone, 2, 3-dimethyl hydroquinone, 2, 3-diethyl hydroquinone, 2, 5-dimethyl hydroquinone, 2, 5-diethyl hydroquinone, 2, 5-diisopropyl hydroquinone, 2, 6-dimethyl hydroquinone, 2, 3, 5-trimethyl hydroquinone, 2, 3 and 5, 6-tetramethyl hydroquinone, 3, the 3'-dimethyl -4, a 4'-dihydroxy biphenyl, 3, 3', 5, 5'-tetramethyl - 4 4'-dihydroxy biphenyl, 3, the 3'-dimethyl -4, 4'-dihydroxy diphenylmethane, 3, 3', 5, 5'-tetramethyl - 4 4'-dihydroxy diphenylmethane, 3, 3', 5 and 5'-tetraethyl -4, 4'-dihydroxy diphenylmethane, 3, the 3'-dimethyl -4, 4'-dihydroxy diphenyl ether, 3, 3', 5, 5'-tetramethyl - 4 4'-dihydroxy diphenyl ether, 3, the 3'-dimethyl -4, a 4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 3, 3', 5, 5'-tetramethyl - 4 4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 3, the 3'-dimethyl -4, 4'-dihydroxy diphenylsulfone, 3, 3', 5, 5'-tetramethyl - 4 4'-dihydroxy diphenylsulfone, A 2 and 2-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-bis(3-ethyl-4-hydroxyphenyl) propane, A 2 and 2-bis(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) propane, The alpha and alpha'-screw (3-methyl-4-hydroxyphenyl) -1, 4-diisopropylbenzene, The alpha and alpha'-screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) -1, 4-diisopropylbenzene, The alpha and alpha'-screw (3-methyl-4-hydroxyphenyl) -1, 3-diisopropylbenzene, The alpha and alpha'-screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) -1, 3-diisopropylbenzene, etc. can be mentioned, and independent or two sorts or more can be mixed and used.

[0037]

As an aromatic series dihalide compound which has a proton acid radical Others [ object / the sulfonation object of the aforementioned aromatic series dihalide compound, and / alkyl

sulfonation ], A 2, 5-dichloro benzoic-acid, 2, 5-difluoro benzoic-acid, 5, and 5'-carbonyl screw (2-fluoro benzoic acid), A - sulfonyl screw (2-fluoro benzoic acid), 2, 5-dichlorophenyl phosphonic acid, and 5 and 5 '5, 5'-carbonyl screw (2-fluorobenzene phosphonic acid), its alkali-metal salt, etc. can be mentioned.

As an aromatic series dihydroxy compound which has a proton acid radical, the aromatic series dihydroxy compound which has phosphoric-acid radicals, such as - methylene JISARICHIRU acid, and 2 [ besides the sulfonation object of the aforementioned aromatic series dihydroxy compound and an alkyl sulfonation object ], 5-dihydroxybenzoic acid, 2, 5-dihydroxy-terephthalate, 5, and 5 '5, 5'-CHIOJI salicylic-acid, 2, and 5-dihydroxy phenylphosphonic acid, its alkali-metal salt, etc. can be mentioned.

[0038]

In addition, an aromatic series dihalide compound and the sulfonation object of an aromatic series dihydroxy compound, and an alkyl sulfonation object can be obtained by the approach (Macromol. Chem. Phys., 199, 1421 (1998)) of sulfonating said aromatic series dihalide compound and said aromatic series dihydroxy compound by well-known sulfonation agents, such as an oleum.

[0039]

Although there is especially no limit in the gestalt of the proton conductivity block copolymer of this invention, it can respond to an application and can consider as the gestalt of the film which applies and dries and can obtain fine particles, the varnish dissolved or distributed to the solvent, and this varnish. in addition, in using this proton conductivity block copolymer as the varnish dissolved or distributed to the solvent There is especially no limit in the solvent. For example, water, a methanol, ethanol, Alcohols, such as 1-propanol, 2-propanol, and a butanol, Halogenated hydrocarbon, such as hydrocarbons, such as toluene and a xylene, a methyl chloride, and a methylene chloride Ether, such as dichloroethyl ether, 1,4-dioxane, and a tetrahydrofuran, Others [ ketones /, such as fatty acid ester, such as methyl acetate and ethyl acetate, an acetone, and a methyl ethyl ketone ], It is independent, or aprotic polar solvents, such as N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, and dimethyl carbonate, can be mixed and used.

[0040]

Since the proton conductivity block copolymer of this invention may be compatible over a long period of time in a water resisting property, low absorptivity, low methanol permeability, and high proton conductivity, it is suitable as an ingredient of the polyelectrolyte film. It is because it is presumed that the solubility to water and swelling by Brock who bears proton conduction are controlled, and this does not have exfoliation of an interface, either, since it excels in the water resisting property which consists of a repeat structural unit expressed with Brock who bears the proton conduction which has the repeat structural unit expressed with a general formula (1), and a general formula (2), small Brock of swelling does microfacies separation moderately and the interphase is combined by the same molecule. Moreover, the desorption of the proton acid radical by change of the temperature and humidity accompanying a generation of electrical energy and a halt of a fuel cell and generating of the crack by expansion contraction are controlled.

[0041]

The proton conductivity block copolymer of this invention can be used as the proton conduction film. The proton conduction film of this invention consists of a proton conductivity block copolymer of this invention, and contains not only self-supported film but the paint film stuck to a base material, an electrode layer, other proton conduction film, etc. Although there is especially no limit in the thickness of the proton conduction film of this invention, when it is self-supported film and is 10-200 micrometers and a paint film, it is desirable that it is 1-100 micrometers.

[0042]

The proton conduction film of this invention may be compound-ized with the catalyst which promotes oxidation reaction of the electric conduction material which has electric conductivity, and hydrogen, and the reduction reaction of oxygen that what is necessary is just to include the

proton conductivity block copolymer of this invention.

[0043]

As electric conduction material, if it is the electrical conductivity matter, which thing may be used and various metals, a carbon material, etc. will be raised. for example, carbon black, activated carbon, graphites, etc., such as acetylene black, are mentioned, and these are independent -- or it mixes and is used by the shape of powdered or a sheet.

[0044]

Although it will not be limited especially if it is the metal which promotes oxidation reaction of hydrogen, and the reduction reaction of oxygen as a catalyst, lead, iron, manganese, cobalt, chromium, a gallium, vanadium, a tungsten, a ruthenium, iridium, palladium, platinum, rhodiums, or those alloys are mentioned, for example.

[0045]

The proton conductivity block copolymer of this invention can be used as a proton conductivity binder. The proton conductivity binder of this invention becomes unable to include the proton conductivity block copolymer of this invention, and can present binding with it as fine particles, a paint film, or a varnish dissolved or suspended in the solvent. It can mix with electrode materials, such as an electrical conducting material and a catalyst, and the proton conductivity binder of this invention can be hardened, can also be used as an electrode, and it can also be used in order to insert and connect between each of an electrolyte membrane, an electrode, and a separator.

[0046]

The proton conductivity binder of this invention can also be used for the proton conductivity block copolymer of this invention combining other ion conductivity polymeric materials. As such other ion conductivity polymeric materials, a well-known proton acid radical content fluorine system macromolecule or a conventionally well-known proton acid radical content hydrocarbon system macromolecule can be used conventionally.

In this case, as for the presentation ratio of the proton conductivity block copolymer in a binder, it is desirable to carry out to more than 5wt%, and this shows a high adhesive property with an electrode material, a macromolecule, etc.

[0047]

Furthermore, the proton conductivity block copolymer of this invention may be the bridge formation object. Moreover, the proton conduction film and proton conductivity binder of this invention may consist of what constructed the bridge in said proton conductivity block copolymer. By making Brock who has the repeat structural unit expressed with a general formula (1) construct a bridge, since the same effectiveness is acquired also when expansion by water absorption of Brock containing a proton acid radical is used as the film and binder which can be controlled further, the proton conductivity block copolymer of this invention is desirable.

Although the bridge formation which combines the Friedel Kraft reaction of the desulfurization condensation of the sulfonic acids which are proton acid radicals, a ring, and a chloro alkyl group, and chlorosulfonic acids through a sulfonamide radical as the bridge formation approach of a proton conductivity block copolymer is known, since the bridge formation which is the alkyl group or methylene group of the carbon atomic numbers 1-10 which the bridge formation radical coupled directly with the carbonyl group and the ring has the following dominance points, it is desirable.

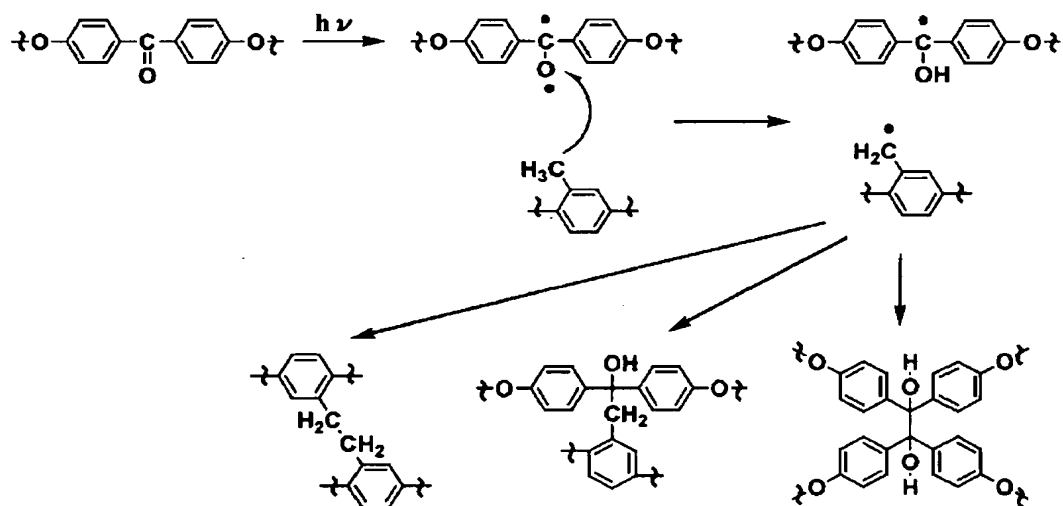
1. There is no by-product (desorption component) accompanying crosslinking reaction.
2. In the repeat unit 1 unit which constitutes a proton block copolymer, a proton acid radical, a carbonyl group, an alkyl group, or a methylene group can be contained one or more in coincidence, respectively, and remarkable high crosslinking density can be obtained.
3. In order that a proton acid radical may not contribute to crosslinking reaction, there is no change of the ion exchange group equivalent in bridge formation order.
4. Installation and crosslinking reaction actuation of a bridge formation radical are easy.

[0048]

When it is the proton conductivity block copolymer of cross-linking which has the bridge formation radical which the proton conductivity block copolymer of this invention becomes from

the alkyl group or methylene group of the carbon atomic numbers 1-10 coupled directly with the carbonyl group and the ring, a bridge can be made to construct with light, an electron ray, and heat. The bridge formation device of the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-10 coupled directly with the carbonyl group and the ring or a methylene group is explained. It is presumed that the carbonyl group in a proton conductivity block copolymer and the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-10 coupled directly with the ring in a proton conductivity block copolymer, or the methylene group is participating in crosslinking reaction in the following forms. The following reaction formula shows the case where an alkyl group is a methyl group.

[Formula 4]



[0049]

As shown in the above-mentioned reaction formula, by energy supply by UV irradiation, electron beam irradiation, heat-treatment, etc., a radical occurs on a benzophenone and this draws out hydrogen from a methyl group. Then, it is presumed that bridge formation of proton conductivity block copolymers takes place because a reaction like dimerization of a benzyl radical, a benzyl radical, and an alcoholic carbon radical coupling reaction and an alcoholic carbon radical occurs. The bridge formation concerning this invention may construct a bridge in what processed the obtained proton conductivity block copolymer into the configuration of the proton conduction film or a proton conductivity binder although the bridge could be constructed as it is.

[0050]

Although it is not limited especially as the light source to be used when performing bridge formation by light among bridge formation concerning this invention, ultraviolet rays and the thing which can irradiate the light of the visible range are usually used. Specifically, a low pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a xenon lamp, a metal halide lamp, etc. are mentioned. moreover -- although an exposure dose changes with thickness of the wavelength of light, the structure of the proton conductivity block copolymer irradiated, the content of a proton conductivity block copolymer, bridge formation temperature, and the proton conduction film etc. -- usually -- 500 - 100000 mJ/cm<sup>2</sup> -- it is 1000 - 30000 mJ/cm<sup>2</sup> preferably. In case the bridge formation concerning this invention produces the proton conduction film or joins an electrode material, a poly membrane, or a separator with a proton conductivity binder, it can also be made to construct a bridge by performing an optical exposure to coincidence.

[0051]

Although especially the heat supply approach is not limited when performing bridge formation by heat among bridge formation concerning this invention, the usual oven etc. can perform. Although the temperature or time amount at the time of heating changes with the structure of the proton



conductivity block copolymer to heat, and proton conduction film thickness, 120–300 degrees C, it is 150–250 degrees C preferably, and is usually for 1 – 60 minutes preferably for 0.1 – 180 minutes. When performing heat bridge formation below 200 degrees C, a well-known radical generating agent can be added. For example, a being [ they / peroxides, such as JIKUMIRU peroxide and benzoyl peroxide, 2 and 2'-azobisisobutyronitril, etc. ]-as well-known radical generating agent diazo compound is mentioned.

[0052]

In case the bridge formation by the heat concerning this invention produces the proton conduction film or joins an electrode material, a poly membrane, or a separator with a proton conductivity binder, it can also be made to construct a bridge over coincidence with the heat.

[0053]

The fuel cell of this invention is a direct methanol mold fuel cell preferably coming [ said proton conduction film or a proton conductivity binder ] to use. It is hard to produce the loss of power by the dissolution of the film, the elution of resin and desorption of a proton acid radical, and the crossover of a fuel, and neither the fall of proton conductivity nor the decline in the generating efficiency by the increment in the amount of methanol transparency can start the fuel cell of this invention easily. Therefore, it is efficient and excels in dependability.

[0054]

[Example]

Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, thereby, this invention is not restricted at all.

[0055]

The test method of the various trials in an example is as being shown below.

(i) Reduced viscosity (eta<sub>inh</sub>)

After carrying out the heating dissolution of a proton conductivity block copolymer or its oligomer 0.50g at dimethyl sulfoxide 100ml, in 35 degrees C, it measured by the ubellohde's viscosimeter.

(ii) Ion exchange group equivalent

It weighed precisely in the glassware which can seal a proton conductivity block copolymer or the proton conduction film, and there, the calcium chloride water solution of an excessive amount was added there, and it stirred overnight. The hydrogen chloride generated in the system was titrated and calculated using the phenolphthalein indicator in 0.1-N sodium-hydroxide standard water solution.

(iii) Water absorption

It was immersed in 23-degree-C pure water for 24 hours, and the proton conductivity block copolymer or proton conduction film dried 120 degrees C under nitrogen ventilation for 12 hours was computed from the weight change. (iv) Ionic conductivity (90 degrees C, the direction of thickness)

It inserted in two cels for measurement which stuck the platinum electrode on one side of a 100-micrometer thickness PET film which has the hole of 2 for the sample film which carried out humidity with 1M sulfuric acid 1cm, and the hole was filled with 1M sulfuric-acid water. This was installed in the 90-degree C thermostat, and the resistance was measured. From the difference with the resistance at the time of not inserting a sample film, the resistance of a sample film simple substance was calculated and ionic conductivity (90 degrees C, the direction of thickness) was computed. In addition, thickness required for count of ionic conductivity was measured using a micrometer by dryness.

(v) Methanol permeability

Distilled water was touched through the proton conduction film with a diameter [ phi ] of 23mm in one mol / L methanol water solution at the room temperature, and the methanol concentration change by the side of distilled water by 3 hours was measured in the gas chromatograph. From the obtained increment slope of a line in methanol concentration, 50 micrometers [ of thickness ] methanol permeability was calculated.

(vi) Optical bridge formation

Using the metal halide lamp, UV irradiation of one side 7000 mJ/cm<sup>2</sup> was carried out to both

sides of the film (film) which consists of a proton conductivity block copolymer, and carried out optical bridge formation.

[0056]

(Example 1)

3 and 3'-carbonyl bis(6-fluorobenzene sulfonic-acid sodium) (it omits Following DSDFBP) 42.23g (0.10 mols), bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl) methane 25.63g (0.10 mols), and 16.59g (0.12 mols) of anhydrous potassium carbonate were weighed precisely in nitrogen installation tubing, the thermometer, the condensor equipped with the tritium filled with toluene, and the flask equipped with churning equipment. The reaction was performed for 8 hours, after carrying out a temperature up over 2 hours to 141 degrees C, having added dimethyl sulfoxide 255.5g and toluene 31.9g to this, and agitating through nitrogen gas. Performing the reaction to the bottom of toluene \*\*\*\*, the water to distill carried out liquid separation recovery by the tritium. After having sampled a part of reactant after cooling, discharging dilution and its supernatant to the methanol with dimethyl sulfoxide (it omits Following DMSO), depositing oligomer and an acetone's washing, 150 degrees C dried under nitrogen ventilation for 4 hours, and oligomer was obtained. The reduced viscosity of the obtained oligomer was 0.13 dl/g (DMSO), and glass transition temperature was 250 degrees C or more (it is un-detecting by measurement to 250 degrees C).

[0057]

The reaction was performed for 8 hours, after carrying out a temperature up to said reactant over 2 hours to 157 degrees C, having added 4 and 4'-difluoro benzophenone (it omitting Following DFBP) 21.82g (0.10 mols), bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl) methane 25.63g (0.10 mols), 16.59g [ of anhydrous potassium carbonate ] (0.12 mols), and dimethylacetamide 173.8g, and toluene 15.8g, and agitating through nitrogen gas.

[0058]

After diluting the obtained viscous reactant with dimethylacetamide 600g, the salt which carries out a byproduction by cerite filtration was removed. After it discharged this polymer solution to methanol 10L and the \*\* collection and the acetone washed the polymer which deposited, 99.5g (93% of yield) of block copolymers which dry 150 degrees C for 4 hours, and have a proton acid radical (sulfonic-acid sodium group) was obtained. The reduced viscosity of the obtained block copolymer was 1.21 dl/g (dimethylacetamide), and glass transition temperature was 220 degrees C.

[0059]

The heating dissolution of the 4g of the obtained block copolymers was carried out at 36g of DMSO-dimethylacetamide (1/1, wt/wt) mixed liquor, and the varnish which became muddy a little [ of 10% of polymer concentration ] was obtained. The cast of the obtained varnish was carried out on the glass substrate using the blade which has a spacer, temperature up desiccation was carried out over 2 hours from the bottom room temperature of nitrogen ventilation to 200 degrees C, and the film which became muddy with a thickness of 50 micrometers a little was obtained. The obtained film was immersed [ every ] in 2-N sulfuric-acid water solution and pure water on the 1st, proton exchange of the sulfonic-acid sodium group was performed, and the film which has a free sulfonic group was obtained. For the ion exchange group equivalent of this film, 510 g/mol and water absorption were [ 0.14 S/cm and methanol permeability of ionic conductivity ] 0.4micro mol/[cm ] 2 and min 12%.

[0060]

(Example 2)

Toluene 30.0g was used instead of toluene 31.9g, and also reduced viscosity obtained 0.35 dl/g (DMSO) and oligomer with a glass transition temperature of 250 degrees C or more (it is un-detecting by measurement to 250 degrees C) like the example 1. In addition, the reaction temperature at the time of oligomerization was 152 degrees C.

[0061]

Toluene 17.7g was used instead of toluene 15.8g, and also addition and the reaction of 8 hours were performed to the reactant for monomers like the example 1, and reduced viscosity 1.06 dl/g (it measures by dimethylacetamide) and 97.2g (91% of yield) of block copolymers with a glass transition temperature of 223 degrees C were obtained.

[0062]

The muddy film which has a free sulfonic group like an example 1 was obtained using the obtained block copolymer. For the ion exchange group equivalent of the obtained film, 520 g/mol and water absorption were [ 0.16 S/cm and methanol permeability of ionic conductivity ] 0.9micro mol[/cm ] 2 and min 18%.

[0063]

(Example 1 of a comparison)

DSDFBP42.23g (0.10 mols) and DFBP21.82g (0.10 mols), bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl) methane 51.27g (0.20 mols), and 33.17g (0.24 mols) of anhydrous potassium carbonate were weighed precisely in nitrogen installation tubing, the thermometer, the condensator equipped with the tritrium filled with toluene, and the flask equipped with churning equipment. The reaction was performed for 10 hours, after carrying out a temperature up over 2 hours to 176 degrees C, having added DMSO429.3g and toluene 47.7g to this, and agitating through nitrogen gas. Performing the reaction to the bottom of toluene reflux, the water to distill carried out liquid separation recovery by the tritrium.

[0064]

After diluting the obtained viscous reactant with DMSO600g, the salt which carries out a byproduction by cerite filtration was removed. After it discharged this polymer solution to methanol 10L and the \*\* collection and the acetone washed the polymer which deposited, 112.1g (88% of yield) of random copolymers which dry 150 degrees C for 4 hours, and have a proton acid radical (sulfonic-acid sodium group) was obtained. The reduced viscosity of the obtained random copolymer was 0.91 dl/g (DMSO), and glass transition temperature was 250 degrees C or more (it is un-detecting by measurement to 250 degrees C).

[0065]

The homogeneous and transparent film which has a free sulfonic group like an example 1 was obtained using the obtained random copolymer. For the ion exchange group equivalent of this film, 510 g/mol and water absorption were [ 0.24 S/cm and methanol permeability of ionic conductivity ] 5.0micro mol[/cm ] 2 and min 54%.

[0066]

(Example 2 of a comparison)

Homopolymer 57.0g (89% of yield) which DSDFBP42.23g (0.10 mols), bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl) methane 25.63g (0.10 mols), 16.59g (0.12 mols) of anhydrous potassium carbonate, DMSO255.4g, and toluene 28.4g were used, and also has a proton acid radical (sulfonic-acid sodium group) like the example 1 of a comparison was obtained. The reduced viscosity of a homopolymer which has the obtained proton acid radical (sulfonic-acid sodium group) was 0.83 dl/g (DMSO), and glass transition temperature was 250 degrees C or more (it is un-detecting by measurement to 250 degrees C).

[0067]

DFBP21.82g (0.10 mols), bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl) methane 25.63g (0.10 mols), 16.59g (0.12 mols) of anhydrous potassium carbonate, DMSO86.9g, dimethylacetamide 86.9g, and toluene 19.3g were used independently, and also PORIARIRU ether ketone homopolymer 40.7g (94% of yield) was obtained like the example 1 of a comparison. In addition, the reaction temperature of reaction time was 155 degrees C. The reduced viscosity of the obtained PORIARIRU ether ketone homopolymer was 0.65 dl/g (dimethylacetamide), and glass transition temperature was 217 degrees C.

[0068]

The heating dissolution of the homopolymer 5.7g which has the above-mentioned proton acid radical (sulfonic-acid sodium group) was carried out at DMSO51.3g, and the transparent varnish of 10% of polymer concentration was obtained. Independently, the heating dissolution of the above-mentioned PORIARIRU ether ketone homopolymer 4.1g was carried out at dimethylacetamide 36.6g, and the transparent varnish of 10% of polymer concentration was obtained. These two sorts of varnishes were mixed and the muddy varnish of 10% of polymer concentration was obtained. The cast of the obtained varnish was carried out on the glass substrate using the blade which has a spacer, temperature up desiccation was carried out over 2

hours from the bottom room temperature of nitrogen ventilation to 200 degrees C, and the film with irregularity with a thickness of 45-55 micrometers was obtained.

[0069]

The obtained film was immersed [ every ] in 2-N sulfuric-acid water solution and pure water on the 1st, proton exchange of the sulfonic-acid sodium group was performed, and the film which has a free sulfonic group was obtained. For the ion exchange group equivalent of this film, 540 g/mol and water absorption were [ 0.20 S/cm and methanol permeability of ionic conductivity ] 4.6micro mol[/cm ] 2 and min 39%.

[0070]

(Example 3)

3 and 3 'bis[ - sulfonyl / 49.13g (0.10 mols), 4, and 4 ] (6-chlorobenzene sulfonic-acid sodium)'-dihydroxy biphenyl 20.48g (0.11 mols), 16.59g [ of anhydrous potassium carbonate ] (0.12 mols), and dimethylacetamide 241.8g and toluene 26.9g were used, and also like the example 1, reduced viscosity obtained 0.17 dl/g (dimethylacetamide) and glass transition temperature obtained oligomer 250 degrees C or more (it is un-detecting by measurement to 250 degrees C). In addition, the reaction temperature at the time of oligomerization was 152 degrees C.

[0071]

as what is added to this reactant -- 4 and 4 -- ' - dichloro diphenylsulfone 28.72g (0.10 mols), 4, and 4' - dihydroxy biphenyl 16.76g (0.09 mols), 16.59g [ of anhydrous potassium carbonate ] (0.12 mols), and dimethylacetamide 160.2g and toluene 17.8g were used, and also the reaction of 8 hours was performed like the example 1, and reduced viscosity 1.30 dl/g (dimethylacetamide) and 93.3g (93% of yield) of block copolymers with a glass transition temperature of 229 degrees C were obtained. In addition, the temperature of reaction time was 153 degrees C.

[0072]

The muddy film which has a free sulfonic group like an example 1 was obtained using the obtained block copolymer. For the ion exchange group equivalent of the obtained film, 495 g/mol and water absorption were [ 0.16 S/cm and methanol permeability of ionic conductivity ] 1.1micro mol[/cm ] 2 and min 18%.

[0073]

(Example 4)

DSDFBP14.78g (0.035 mols), bis(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) methane (it abbreviates to TM-BPF below) 8.97g (0.035 mols), and 6.05g (0.044 mols) of anhydrous potassium carbonate were weighed precisely in nitrogen installation tubing, the thermometer, the condensator equipped with the tritrium filled with toluene, and the flask equipped with churning equipment. The reaction was performed for 12 hours, after carrying out a temperature up over 30 minutes to 135 degrees C, having added dimethyl sulfoxide (it omitting Following DMSO) 90g and toluene 38g to this, and agitating through nitrogen gas. Performing the reaction to the bottom of toluene \*\*\*\*, the water to distill carried out liquid separation recovery by the tritrium. When a part of reactant was sampled after cooling and the reduced viscosity of oligomer was measured like the example 1, it was 0.25 dl/g (DMSO).

[0074]

After time-applying for 30 minutes and carrying out a temperature up to said reactant to 135 degrees C, having added DFBP14.18g (0.065 mols), TM-BPF16.66g (0.065 mols), 11.23g (0.081 mols) of anhydrous potassium carbonate, DMSO113g, and toluene 48g, and agitating through nitrogen gas, the reaction was performed for 12 hours, toluene was distilled off further and the reaction was performed at 160 degrees C for 6 hours.

[0075]

After diluting the obtained viscous reactant with DMSO72g and 100g (it omits Following NMP) of N-methyl-2-pyrrolidones, cerite filtration removed a byproduction salt and unreacted potassium carbonate. After it discharged this polymer solution to the acetone after concentration and using a homomixer by the rotary evaporator and the \*\* collection and the acetone washed the polymer which deposited, 34.45g (68% of yield) of block copolymers which dry 150 degrees C for 4 hours, and have a proton acid radical (sulfonic-acid sodium group) was obtained. The reduced viscosity of the obtained block copolymer was 1.24 dl/g (NMP), and glass transition temperature

was 210 degrees C.

[0076]

The heating dissolution of the 2.00g of the obtained block copolymers was carried out at NMP10.0g, and the polymer concentration about 17 wt(s)% varnish was obtained. The cast of the obtained varnish was carried out on the glass substrate using the blade which has a spacer, from the bottom room temperature of nitrogen ventilation to 200 degrees C, over 4 hours, it held at 200 degrees C for 4 hours, and the film which became muddy with a thickness of 50 micrometers a little was obtained after the temperature up. After carrying out optical bridge formation of the obtained film by the approach given in (vi), the film which has a free sulfonic group like an example 1 was obtained. For the ion exchange group equivalent of this film, 710 g/mol and water absorption were [ 0.12 S/cm and methanol permeability of ionic conductivity ] 0.3micro mol [ /cm ] 2 and min 10%.

[0077]

(Example 5)

Reaction time was made into 16 hours, and also oligomer was compounded from DSDFBP and TM-BPF like the example 4. eta was 0.58 dl/g.

[0078]

Instead of DFBP, 4 and 4'-dihydroxy biphenyl 12.10g (0.065 mols) were used instead of 4, 4'-dichloro diphenyl sulfone 18.67g (0.065 mols), and TM-BPF, and others carried out the polymerization of the block copolymer like the example 4. Yield was [ 1.30 dl/g (NMP) and the glass transition temperature of 42.9g (89% of yield) and reduced viscosity ] 225 degrees C.

[0079]

The heating dissolution of the 2.0g of the block copolymers obtained like the example 4 was carried out at the partially aromatic solvent of NMP8.0g and DMSO0.5g, and the varnish of 19% of polymer concentration was obtained. The cast of the obtained varnish was carried out on the glass substrate using the blade which has a spacer, from the bottom room temperature of nitrogen ventilation to 200 degrees C, over 4 hours, it held at 200 degrees C for 4 hours, and the film which became muddy with a thickness of 50 micrometers a little was obtained after the temperature up. After carrying out optical bridge formation of the obtained film by the approach given in (vi), the film which has a free sulfonic group like an example 1 was obtained. For the ion exchange group equivalent of this film, 680 g/mol and water absorption were [ 0.13 S/cm and methanol permeability of ionic conductivity ] 0.6micro mol[ /cm ] 2 and min 13wt(s)%.

[0080]

[Effect of the Invention]

By this invention, the proton acid radical content aromatic series polyether block copolymer which has a water resisting property, low absorptivity, low methanol permeability, and high proton conductivity is offered. The polyelectrolyte film obtained from this copolymer is compatible over a long period of time in a water resisting property, low absorptivity, low methanol permeability, and high proton conductivity, and suitable as polyelectrolyte film for the object for fuel cells, especially direct methanol mold fuel cells.

---

[Translation done.]